


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

I. SUPPLEMENTBAND.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1861.

Inhaltsanzeige des I. Supplementbandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

I. Supplementbandes erstes Heft.

Zur Kenntnifs der Phosphorbasen;

von *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der „Royal Society of London" 21. Juni 1860.)

I.

In einer vor mehreren Jahren von Herrn Cahours und mir gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit*) haben wir die merkwürdigen Phosphorverbindungen, deren Existenz durch die Versuche des Herrn Paul Thenard bereits festgestellt war, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Die Auffindung einer besseren Darstellungsmethode hatte uns in den Stand gesetzt, von der Natur dieser Körper eine klarere Anschauung zu gewinnen und namentlich über ihre Beziehungen zu den Stickstoffbasen einiges Licht zu verbreiten. Bei der Masse zu bewältigenden Materials konnte indessen das Verhalten der Phosphorbasen zu anderen Körpergruppen nur in wenigen Richtungen verfolgt werden.

Im Anschlufs an frühere Untersuchungen habe ich mich in letzter Zeit vielfach mit der Erforschung der mehratomigen Ammoniake beschäftigt, deren Studium durch die schönen Arbeiten über die mehratomigen Alkohole naturgemäfs ange-

*) Diese Annalen CIV, 1.

bahnt war. Im Laufe dieser Versuche hatte ich wiederholt Gelegenheit, zu den Phosphorbasen zurückzukehren, und es hat mich namentlich die Anwendung des Triäthylphosphins in vielen Reactionen zu Ergebnissen geführt, die sich nur schwierig auf anderem Wege würden haben erreichen lassen. Die Möglichkeit, diesen Körper durch eine Reihe wenn auch nicht ganz einfacher, doch glatter und sicherer Processe, im Zustande vollkommener Reinheit und in erträglicher Menge zu gewinnen, seine Stellung im System der organischen Verbindungen, sein wohlgelegener Siedepunkt, die Energie und Präcision seiner Reactionen, die Vereinfachung endlich, welche diesen Reactionen aus der Abwesenheit unvertretenen Wasserstoffs im Triäthylphosphin erwächst (wodurch die Bildung einer grofsen Anzahl von Verbindungen von untergeordnetem Interesse für die Theorie ausgeschlossen bleibt), alle diese Bedingungen vereinigen sich, zu dem Studium eines Körpers einzuladen, in dessen Verhalten sich die Fragen der Zeit nicht selten in überraschender Klarheit abspiegeln.

Es war anfangs meine Absicht, die Erfahrungen, welche ich über die Phosphorkörper gesammelt habe, in *einem* Rahmen zusammenzufassen, allein das reiche Material liegt in so vielen Richtungen zerstreut, dafs ich es vorziehe, was ich beobachtet in einzelnen kürzeren Aufsätzen mitzutheilen, die, der Natur der Sache nach, mehr oder weniger fragmentarisch ausfallen müssen.

Darstellung des Triäthylphosphins.

Das ganze Material, welches zu meinen Versuchen gedient hat, ist nach dem von Cahours und mir früher ausführlich beschriebenen Verfahren dargestellt worden. Die einzige Abänderung, welche zweckmäfsig befunden wurde, betrifft die Abscheidung des Triäthylphosphins aus der Chlorzinkverbindung, welche sich bei der Einwirkung des Phos-

phortrichlorids auf Zinkäthyl bildet. Wir pflegten früher in die zähe Masse dieses Salzes festes Kaliumhydrat hinein zu werfen und alsdann durch allmälig eingetropftes Wasser das Kali zu lösen, wobei die Base durch die Reactionswärme fast wasserfrei überdestillirte. Es ist indessen zweckmäfsiger, die Doppelverbindung geradezu mit Wasser zu mischen und in einer wasserstofferfüllten Retorte durch langsam einfliefsende starke Kalilauge zu zersetzen. Man destillirt alsdann auf einem Sandbade in andauerndem, möglichst langsamem Wasserstoffstrome, indem man Sorge trägt gut abzukühlen; das Triäthylphosphin geht mit den Wasserdämpfen über uud schwimmt in der Vorlage auf dem verdichteten Wasser. Man hat auf diese Weise die Reaction mehr in der Gewalt, und da die Phosphorbase in Wasser so gut wie unlöslich ist, so wird die Ausbeute durch diese Modification des Verfahrens nicht beeinträchtigt.

Obgleich es nun, wenn man genau unter den angegebenen Verhältnissen arbeitet, nicht schwer hält, gröfsere Quantitäten reinen Triäthylphosphins zu erhalten, so steht doch die Menge desselben nicht im Verhältnifs zu dem Gewichte der angewendeten Materialien. Der Verlust wird wesentlich von der Bildung der Nebenproducte, die sich selbst bei sorgfältiger Darstellung des Zinkäthyls nicht ganz vermeiden lassen, und von der theilweisen Zersetzung bedingt, welche dieser Körper bei der Destillation erleidet; denn man kann sich nicht wohl eine elegantere Reaction denken, als die, welche zwischen dem fertigen Zinkäthyl und dem Phosphortrichlorid stattfindet. Unter diesen Bedingungen konnte es nicht fehlen, dafs verschiedene Anläufe gemacht wurden, die Phosphorbase auf anderem Wege zu gewinnen. Es mag aber sogleich bemerkt werden, dafs ich immer wieder zu der alten Methode zurückgekehrt bin.

Ganz ohne Erfolg blieb der Versuch, die Darstellung des Zinkäthyls in der Weise zu umgehen, dafs eine Mischung von 1 Aeq. Phosphortrichlorid und 3 Aeq. Jodäthyl mit einem Ueberschusse von Zink in geschlossener Röhre bis auf 150° erhitzt wurde. Die Körper reagiren unter diesen Bedingungen aufeinander, allein da sich nur Spuren von Triäthylphosphin bilden, so habe ich es vor der Hand unterlassen, diesen Procefs weiter zu verfolgen. Ein günstigeres Ergebnifs stellte sich beim Erhitzen einer Mischung von Zink und Phosphor mit trockenem Jodäthyl auf 150 bis 160° heraus. Nach mehrstündiger Digestion zeigte sich die Röhre mit weifsen Krystallen durchsetzt, während ein grofser Theil des Phosphors in die rothe Modification übergegangen war. Beim Oeffnen entwich stets eine beträchtliche Menge Gas und nicht selten wurden die Röhren zerschmettert, selbst wenn man die Heftigkeit der Erschütterung durch Erweichen der Spitze vor der Lampe zu mäfsigen suchte. Neben Zinkäthyl, das sich bei der Behandlung des Röhreninhalts mit Wasser durch reichliche Aethylwasserstoffentwickelung zu erkennen giebt, bilden sich in dieser Reaction vorzugsweise drei phosphorhaltige Verbindungen in wechselnden, offenbar von der Dauer der Reaction und der Temperatur abhängenden Verhältnissen.

Hat man das Lösliche aus dem braunen Röhrenrückstande durch warmes Wasser ausgezogen, so scheidet sich aus der klaren Lösung beim Abdampfen eine ölige Substanz ab, welche den Boden der Schale bedeckt und beim Erkalten zu harter Krystallmasse erstarrt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und aus Alkohol werden schöne grofse Krystalle erhalten, welche durch Behandlung mit Kali schon in der Kälte Triäthylphosphin entwickeln und sich einfach als eine Verbindung von Triäthylphosphoniumjodid mit Jodzink zu erkennen geben.

I. 0,3721 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten bei der Verbrennung mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei*) 0,2435 Grm. Kohlensäure und 0,1320 Grm. Wasser.

II. 0,3274 Grm. Salz gaben 0,3789 Grm. Jodsilber.

III. 0,3800 Grm. Salz gaben 0,4370 Grm. Jodsilber.

Diese Versuche führen zu der Formel :

$$C_6H_{16}PZnJ_2 = [(C_2H_5)_3HP]J, ZnJ^{**})$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_6	72	17,75	17,85	—	—
H_{16}	16	3,95	3,94	—	—
P	31	7,65	—	—	—
Zn	32,5	8,01	—	—	—
J_2	254	62,64	—	62,52	62,13
	405,5	100,00.			

Eine Lösung von Triäthylphosphoniumjodid, mit Jodzink versetzt, liefert sogleich einen krystallinischen Niederschlag, welcher ein ganz ähnliches Verhalten zeigt.

Dampft man die Mutterlauge des Doppelsalzes weiter ein, so scheidet sich eine zweite Krystallisation aus, welche schwieriger zu reinigen ist. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren werden wohlausgebildete Krystalle erhalten, aus denen Kali weder in der Kälte noch in der Wärme Triäthylphosphin abscheidet. Die weiter unten anzuführende Analyse hat diese Krystalle als eine Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit Jodzink characterisirt, nämlich als

$$C_6H_{15}PO, ZnJ = (C_2H_5)_3PO, ZnJ.$$

---

*) Die Phosphorkörper verbrennen nicht ganz leicht; Verbrennung mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei hat die besten Resultate gegeben. Sämmtliche in der Folge erwähnten Kohlenstoffbestimmungen sind, wenn nichts besonderes bemerkt ist, mit dieser Mischung ausgeführt. — Wenn die Methode des Trocknens nicht speciell erwähnt ist, so beziehen sich die analytischen Angaben auf bei 100° getrocknete Substanzen.

**) H = 1; O = 16; C = 12 u. s. w.

Die dritte Verbindung, welche nach dem Herauskrystallisiren der beiden vorigen in der Mutterlauge bleibt und beim weiteren Abdampfen in wohlausgebildeten Krystallen anschiefst, giebt sich unschwer als Teträthylphosphoniumjodid zu erkennen. In kalter Kalilauge sind die Krystalle unlöslich und erst beim Erhitzen mit festem Kaliumhydrat entwickelt sich aus ihnen Triäthylphosphin. Dieses Jodid verbindet sich gleichfalls mit Jodzink, und da letzteres Salz stets in beträchtlicher Menge in der Mutterlauge vorhanden ist, so erhält man in der Regel die Doppelverbindung statt des einfachen Jodids.

Die Bildung dieser Verbindungen ist in folgenden Gleichungen gegeben :

$$8\,C_2H_5J + P_2 + 3\,Zn_2 = 2\,([(C_2H_5)_3HP]J, ZnJ) + 4\,ZnJ + 2(C_2H_4)$$
$$8\,C_2H_5J + P_2 + 3\,Zn_2 = 2\,([(C_2H_5)_4P]J,\ ZnJ) + 4\,ZnJ.$$

Die Triäthylphosphinoxydverbindung entsteht offenbar auf Kosten der Luft in der Röhre :

$$2(C_2H_5)_3P + O_2 + 2\,ZnJ = 2\,[(C_2H_5)_3PO, ZnJ].$$

Die Jodzinkverbindungen des Triäthyl- und des Teträthylphosphoniums können nur insofern Interesse bieten, als sie sich zur Darstellung der Phosphorbase benutzen lassen. In der That erhält man bei der Destillation des zur Trockne verdampften Gemenges mit Kaliumhydrat in einer Wasserstoffatmosphäre nicht unerhebliche Mengen von Triäthylphosphin, und wenn es sich darum handelt, eine Probe dieses merkwürdigen Körpers schnell und ohne besonders hergerichtete Apparate darzustellen, so darf diese Methode schon empfohlen werden; allein zur Darstellung im Grofsen eignet sie sich nicht.

Ich habe versucht, nach diesem Verfahren das Triamylphosphin und das Triallylphosphin zu erhalten. Der Erfolg war aber nicht geeignet, mich zur Fortsetzung dieser Versuche aufzumuntern.

Vor einigen Monaten hat Cahours ähnliche Versuche, aber mit einer Abänderung angestellt, welche nicht ohne Einflufs auf das Ergebnifs bleiben kann. Statt das Jodäthyl der Einwirkung eines mechanischen Gemenges von Zink und Phosphor zu unterwerfen, hat derselbe die Verbindung Zn_3P bei hoher Temperatur mit Jodäthyl behandelt. Es kann nicht bezweifelt werden, dafs die Reaction unter diesen Umständen glatter verlaufen mufs, allein der Vortheil, den man möglicher Weise durch Umgehung der Zinkäthylbereitung erreichen könnte, wird theilweise wenigstens durch die Zeit und Mühe wieder aufgehoben, welche die nicht ganz einfache Darstellung des Trizincophosphids in Anspruch nimmt.

Triäthylphosphinoxyd.

Die Bildung der im vorhergehenden Paragraphen erwähnten Zinkverbindung des Oxydes hat mich veranlafst, diesen schön krystallisirten Körper, welcher sich an der Luft aus der Phosphorbase erzeugt, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. In unseren früheren Versuchen hatten wir, Cahours und ich, diese Substanz sehr häufig beobachtet, ohne dafs es uns indessen gelungen wäre, sie in reinem Zustande für die Analyse zu gewinnen. Wir hatten gleichwohl, auf die Zusammensetzung der entsprechenden Schwefelverbindung gestützt und unter Mitberücksichtigung in der Arsen- und Antimonreihe gebotener Analogieen, diesen Körper als das Oxyd der Phosphorbase, als

$$(C_2H_5)_3PO$$

bezeichnet. Ich habe durch eine nachträgliche Analyse diese Zusammensetzung versuchlich festgestellt.

Die Schwierigkeiten, welche sich in unseren Versuchen der Reindarstellung des in Rede stehenden Körpers entgegenstellten, entsprangen alle aus der verhältnifsmäfsig geringen

Menge Materials, mit der wir zu arbeiten hatten. Nichts ist leichter, als das Oxyd rein zu erhalten, wenn man den Körper in hinreichender Quantität für die Destillation zur Verfügung hat. Während vieler Darstellungen des Triäthylphosphins für die neueren Versuche hatte sich in den Rückständen, welche bei der Destillation der Chlorzinkverbindung mit Kali blieben, eine ziemlich grofse Menge des Oxyds angesammelt. Diese Rückstände wurden in einer kupfernen Retorte der Destillation unterworfen. Ein beträchtlicher Antheil des Oxyds ging mit den Wasserdämpfen über, eine weitere Menge erhielt man als beinahe wasserfreie, aber stark gefärbte Flüssigkeit bei der trockenen Destillation des festen Salzkuchens, welcher nach dem Verdampfen des Wassers zurückblieb. Das wässerige Destillat wurde, mit oder ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, auf dem Wasserbade so weit als thunlich eingedampft und die concentrirte Lösung mit festem Kaliumhydrat versetzt, welches das Oxyd sogleich als oben aufschwimmende Oelschichte abschied. Die vereinten Producte wurden nunmehr 24 Stunden mit einem Ueberschufs von festem Kaliumhydrat in Berührung gelassen und nochmals destillirt. Das erste Destillat enthielt noch Spuren von Wasser und eine dünne Schichte Triäthylphosphins. Sobald das Destillat erstarrte, wurde die Vorlage gewechselt und der Rest (etwa neun Zehntheile) als die vollkommen reine Verbindung besonders aufgefangen. Für die Analyse wurde die Substanz, um Wasseranziehung zu vermeiden, während der Destillation genommen.

0,2589 Grm. Triäthylphosphinoxyd gaben 0,5098 Grm. Kohlensäure und 0,2660 Grm. Wasser.

Die Formel

$$C_6H_{15}PO = (C_2H_5)_3PO$$

verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
C_6	72	53,73	53,70
H_{15}	15	11,20	11,41
P	31	23,13	—
O	16	11,94	
	134	100,00.	

Was die Eigenschaften des Triäthylphosphinoxyds anlangt, so mag der früher gegebenen Beschreibung *) dieses Körpers noch Folgendes hinzugefügt werden. Die Verbindung krystallisirt in schönen feinen Nadeln, welche, wenn man eine gröfsere Menge der geschmolzenen Substanz langsam erkalten läfst, die ganze Flüssigkeitssäule in oft mehrere Zoll langen Krystallen durchsetzen. Ich bin nicht im Stande gewesen, ausgebildete Krystalle zu erhalten, da ich die Verbindung bis jetzt aus keinem Lösungsmittel habe krystallisiren können. In Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs löslich, scheidet sie sich beim Verdampfen dieser Lösungsmittel im tropfbarflüssigen Zustande ab und erstarrt erst, wenn jede Spur von Wasser oder Alkohol ausgetrieben ist. Auf Zusatz von Aether zur Alkohollösung scheidet sich der Körper ebenfalls als Flüssigkeit aus. Der Schmelzpunkt des Triäthylphosphinoxyds liegt bei 44° C., der Erstarrungspunkt bei derselben Temperatur. Der Siedepunkt ist 240° (corrigirt).

Man hat bis jetzt noch von keinem Gliede der Gruppe, zu welcher das Triäthylphosphinoxyd gehört, die Dampfdichte bestimmt. Es schien mir daher nicht uninteressant, diesen Versuch mit dem fraglichen Oxyde anzustellen. Da man bei der Bestimmung nach dem Dumas'schen Verfahren stets eine beträchtliche Menge Materials zu opfern hat und das Gay-Lussac'sche des hohen Siedepunktes der Substanz wegen sich nicht anwenden liefs, so habe ich den Versuch nach einer Modifi-

*) Diese Annalen CIV, 19.

cation der letzteren Methode ausgeführt, im Wesentlichen darin bestehend, den Dampf in dem geschlossenen Schenkel einer U förmig gebogenen Röhre, welche in einem mit erhitztem Paraffin gefüllten Kupfercylinder steht, zu erzeugen und das Volumen desselben aus dem Gewichte des aus dem andern Schenkel ausgetriebenen Quecksilbers zu bestimmen. Da ich diese Methode, welche für gewisse Fälle ganz nützlich zu werden verspricht, später ausführlich zu beschreiben gedenke, so soll hier nur kurz das Resultat eines Versuches angeführt werden.

Bei dieser Bestimmung wurden folgende Zahlen erhalten :

Substanz	0,150 Grm.
Dampfvolum	49,1 CC.
Temperatur (corr.)	266,6°
Barometer (bei 0°)	0,7670 M.
Additionelle Quecksilbersäule (bei 0°)	0,1056 M.

Hieraus ergiebt sich die Dichtigkeit des Triäthylphosphinoxyds auf Wasserstoff bezogen zu 66,30, auf Luft bezogen zu 4,60. Unter der Voraussetzung, dafs das Molecul des Triäthylphosphinoxyds 2 Vol. Dampf*) bildet, berechnet sich das spec. Gewicht seines Dampfes auf Wasserstoff bezogen zu $\frac{134}{2} = 67$, auf Luft bezogen zu 4,63. Die Elemente sind demnach in diesem Körper in derselben Weise condensirt, wie in der Mehrzahl wohluntersuchter organischer Verbindungen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Triäthylphosphin schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in das fragliche Oxyd übergeht, und der hohe Siedepunkt der gebildeten Verbindung, deren Dampf bei gewöhnlicher Temperatur offenbar nur eine sehr geringe Spannkraft ausüben kann, berechtigen zu der Erwartung, dafs sich die Phosphorbase in manchen

*) H_2O = 2 Vol. Dampf.

Fällen zur Volumbestimmung des Sauerstoffs eignen dürfte. Wird eine mit Triäthylphosphin getränkte Papierkugel in ein über Quecksilber abgesperrtes Luftvolumen eingebracht, so beginnt das Quecksilber augenblicklich zu steigen. Nach etwa zwei Stunden ist die Volumverminderung constant geworden und entspricht sehr nahe dem Sauerstoffgehalt der Luft. Um genaue Resultate zu erhalten, müfste man indessen jedenfalls den Dampf des zurückbleibenden Triäthylphosphins durch eine Schwefelsäurekugel hinwegnehmen.

Das Triäthylphosphinoxyd zeigt im Allgemeinen nur geringe Neigung, sich mit anderen Körpern zu vereinigen. Gleichwohl liefert es mit Jod- und Bromzink krystallisirte Verbindungen. Ich habe die bereits im Vorhergehenden erwähnte Jodverbindung genauer untersucht.

Triäthylphosphinoxyd und Jodzink.

Beim Vermischen der Lösungen beider Körper scheidet sich die Verbindung entweder als krystallinischer Niederschlag oder in Oeltropfen aus, welche bald krystallinisch erstarren. Die Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten.

I. 0,6535 Grm. der Doppelverbindung gaben 0,5884 Grm. Kohlensäure und 0,3070 Grm. Wasser.

II. 0,3685 Grm. der Doppelverbindung gaben 0,3299 Grm. Kohlensäure und 0,1757 Grm. Wasser.

III. 0,5985 Grm. des Salzes von derselben Bereitung gaben 0,4782 Grm. Jodsilber.

IV. 1,1680 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,9420 Grm. Jodsilber.

V. 0,3060 Grm. der Doppelverbindung gaben 0,2466 Grm. Jodsilber. Die für diese Analyse verwendete Probe war bei der Einwirkung von Zink und Phosphor auf Jodäthyl erhalten worden.

VI. 0,5456 Grm. Substanz gaben 0,4333 Grm. Jodsilber.

VII. 1,1600 Grm. Substanz gaben 0,9340 Grm. Jodsilber. Die Krystalle, welche für Analyse VI und VII verwendet wurden, waren aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds dargestellt worden.

Diese Zahlen bezeichnen die Verbindung :

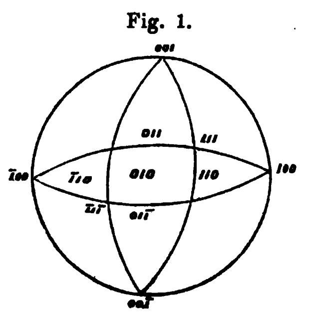
$$C_6H_{15}PO, ZnJ = (C_2H_5)_3PO, ZnJ.$$

Theorie			Versuch						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_6	72	24,53	24,55	24,39	—	—	—	—	—
H_{15}	15	5,12	5,22	5,29	—	—	—	—	—
P	31	10,56	—	—	—	—	—	—	—
O	16	5,45	—	—	—	—	—	—	—
Zn	32,5	11,08	—	—	—	—	—	—	—
J	127	43,26	—	—	43,17	43,53	43,55	42,92	43,51
	293,5	100,00.							

Bemerkenswerth ist es, dafs sich diese Verbindung in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure und selbst von Chlorwasserstoffsäure bildet.

Die Krystalle schmelzen bei 99°, sie lösen sich besonders beim Erwärmen in Wasser und noch leichter in Alkohol. Aus der Alkohollösung setzen sich beim Erkalten nicht selten wohlausgebildete Krystalle ab. Mein Freund Quintino Sella in Turin hat ihre Form untersucht. Die folgende Bestimmung, sowie sämmtliche diesen Abhandlungen beigegebenen krystallographischen Angaben sind Theile einer gröfseren Arbeit über die Krystallgestalten gewisser Gruppen von chemischen Verbindungen, mit welchen dieser ausgezeichnete Krystallograph im Augenblick beschäftigt ist.

Fig. 1.



„Monoklines System :

100, 101 = 34°25′;

101, 001 = 48°48′;

111, 010 = 50°16′.

Beobachtete Formen :

100, 010, 001, 110, 011, 111.

Winkel		berechnet	beobachtet an hemitropen Krystallen	beobachtet an einfachen Krystallen
100, 010	=	90°—	—	—
100, 001	=	83 13′	82°57′	83°23′
100, 110	=	47 39	47 48	47 42
100, 011	=	86 10	86 10	—
100, 111	=	50 37	50 21	—
010, 001	=	90 —	—	—
010, 110	=	42 21	—	42 19
010, 011	=	34 24	—	—
010, 111	=	50 16	—	—
001, 110	=	85 26	85 18	85 23
001, 011	=	55 36	55 44	—
001, 111	=	59 34	59 39	—
110, $\bar{1}10$	=	84 42	84 29	84 38
110, 011	=	52 45	—	—
110, $01\bar{1}$	=	61 55	—	—
110, 111	=	25 52	25 30	—
110, $\bar{1}1\bar{1}$	=	87 49	—	—
011, $01\bar{1}$	=	68 48	68 32	—
011, 111	=	35 33	35 44	—
011, $\bar{1}1\bar{1}$	=	76 3	—	—
111, $\bar{1}1\bar{1}$	=	100 32	100 37	—

Nach Naumann:

$a : b : c = 1,3312 : 1 : 0,9052; \gamma = 83^{0}13'$.

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty, (\infty P \infty), 0P, \infty P, (P\infty), -P$.

Nach Weifs:

$a : b : c = 1 : 0,9052 : 1,3312; aoc = 96^{0}47'$.

Beobachtete Formen:

$a:\infty b:\infty c; \infty a:b:\infty c; \infty a:\infty b:c; a:b:\infty c; \infty a:b:c; a:b:c$.

Nach Levy:

$MM = 84^{0}42'; MP = 94^{0}34'; b : h = 1 : 0,9869$.

Beobachtete Formen:

$h', g', P, M, e' d\frac{1}{2}$.

Beobachtete Combinationen :

110, 001 (Fig. 2).
110, 001 ; 100 (Fig. 3 und 4).
110, 001; 100, 010 (Fig. 5).
001, 100, 110, 111.
001, 100, 110. 111; 011.
001, 100, 110, 111, 011, 010 (Fig. 6).

Fig. 2.

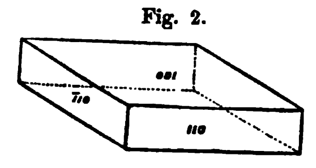


Fig. 3.

Fig. 4.

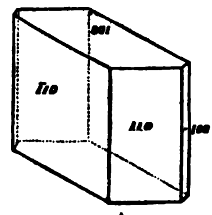


Fig. 5.

Fig. 6.

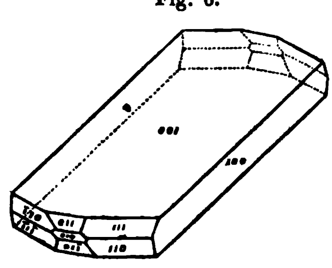
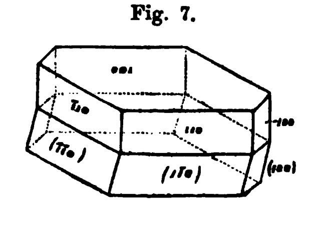


Fig. 7.

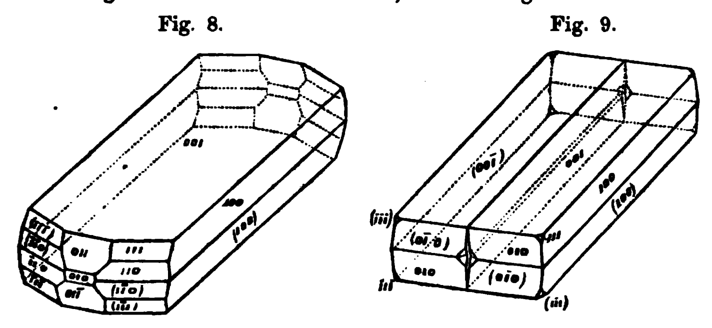


Zwillingskrystalle mit der Zwillingsaxe [100] und der Zwillingsebene 001 = 0P (Naumann) = $\infty a : \infty b : c$ (Weifs) = P (Levy).

Die Zwillingskrystalle sind zuweilen einfach, wie in Fig. 7, zuweilen complicirt, wie in Fig. 8. Es ist dann schwer sie von trimetrischen Formen zu unterscheiden; sie werden jedoch verständlich, wenn man annimmt, dafs sie aus vier

hemitropen Krystallen entstanden sind, welche um [100] gruppirt sind, wie Fig. 9 zeigt. Manchmal finden sich Verwachsungen nach der Fläche 101, wie in Fig. 8.

Fig. 8. Fig. 9.



Es verdient bemerkt zu werden, dafs die Krystalle (Fig. 2, 3, 4, 5 und 7) in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure erhalten wurden, und dafs sich bei Abwesenheit dieser Säure nur Krystalle von der Form Fig. 8 bildeten, die ohne das Studium der Spaltbarkeit und der optischen Verhältnisse nicht von trimetrischen Krystallen hätten unterschieden werden können.

Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach den Flächen 001 und 110. Die Spaltungsfläche 110 des Zwillings (Fig. 8) zeigt einspringende Winkel.

Die Krystalle besitzen Glasglanz auf dem Bruch und Fettglanz auf der Oberfläche. Die Härte ist etwas gröfser als die des Gypses.

Die Krystalle sind optisch positiv. Die Symmetrielinie [010] ist deren Hauptmittellinie.

Die Farbenringe sind sichtbar durch die Spaltungsfläche 110, und die Ebene der optischen Axen scheint senkrecht zum Prisma 110 zu liegen. Durch die Spaltungsfläche 110 der Zwillingskrystalle (Fig. 7) sind zwei Ringsysteme sichtbar.

Der Winkel der optischen Axen durch die Flächen 110 und $\bar{1}10$ gesehen, ist 74°. Bei einer approximativen Messung

durch 001 und 01$\bar{1}$ wurde der Werth des kleinsten Brechungscoëfficienten $\gamma = 1{,}58$ annähernd bestimmt; und da der scheinbare Winkel der optischen Axe nur um wenige Grade von der Normalen auf 110 und $\bar{1}$10 abweicht, so ist die Folgerung zulässig, dafs der innere Winkel der optischen Axen sich nur um wenig von 78^0 unterscheidet.“

Triäthylphosphinoxyd und Platinchlorid.

Beim Vermischen selbst concentrirter wässeriger Lösungen beider Verbindungen entsteht kein Niederschlag. Versetzt man aber das wasserfreie Oxyd mit einer gesättigten Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol, so scheidet sich nach einigen Augenblicken die Platinverbindung in Krystallen ab. Die Verbindung löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser; sie ist leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird sie, obwohl schwierig, durch Aether krystallinisch gefällt. Läfst man die alkoholische Lösung möglichst langsam verdampfen, so wird das Salz in schönen, oft sehr grofsen hexagonalen Tafeln erhalten. Der aufserordentlichen Löslichkeit wegen ist es indessen nicht ganz leicht, gröfsere Mengen dieser schönen Verbindung darzustellen.

Die Analyse hat zu einer etwas complicirten Formel geführt. Dieselbe bezeichnet die Krystalle als die Platinverbindung eines Oxychlorürs der Phosphorbase, als

$$C_{24}H_{60}P_4O_3Pt_2Cl_6 = 3\,[(C_2H_5)_3PO],\ (C_2H_5)_3PCl_2,\ 2\ PtCl_2.$$

I. 0,4187 Grm. Platinsalz gaben 0,4632 Grm. Kohlensäure und 0,2545 Grm. Wasser.

II. 0,5185 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1092 Grm. Platin und 0,4808 Grm. Chlorsilber.

Die obige Formel verlangt :

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	288	30,95	30,17	—
H_{60}	60	6,45	6,75	—
P_4	124	13,33	—	—
O_8	48	5,16	—	—
Pt_2	197,4	21,21	—	21,06
Cl_6	213	22,90	—	22,93
	930,4	100,00.		

Das Platinsalz ist ebenfalls von Quintino Sella krystallographisch bestimmt worden.

„Monoklines System :

100, 101 = 27°19′; 101, 001 = 46°23′; 010, 111 = 41°4′.

Beobachtete Formen :

100, 001, 110, $\bar{1}01$, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$. (Fig. 10.)

Winkel		berechnet	beobachtet
100, 001	=	73° 42′	73° 30′
100, 110	=	56 41	—
100, $\bar{1}01$	=	143 30	—
100, $\bar{1}11$	=	116 36	—
100, $\bar{1}12$	=	108 9	—
001, 110	=	81 8	81 8
001, $\bar{1}01$	=	69 48	69 48
001, $\bar{1}11$	=	78 55	78 51
001, $\bar{1}12$	=	61 10	61 14
110, $\bar{1}10$	=	66 38	66 38
110, $\bar{1}01$	=	116 12	116 23
110, $\bar{1}11$	=	63 22	—
110, $11\bar{1}$	=	19 57	—
110, $\bar{1}12$	=	63 19	—
110, $11\bar{2}$	=	37 42	—
$\bar{1}01$, $\bar{1}11$	=	56 9	—
$\bar{1}01$, $\bar{1}12$	=	52 53	52 32
$\bar{1}11$, $11\bar{1}$	=	67 42	—
$\bar{1}11$, $\bar{1}12$	=	17 44	—
$\bar{1}11$, $11\bar{2}$	=	73 43	—
$\bar{1}12$, $11\bar{2}$	=	84 11	—

Fig. 10.

Nach **Naumann** :

$a : b : c = 1,5776 : 1 : 0,6308. \quad \gamma = 73^0 42'.$

Beobachtete Formen :

$\infty P \infty$, $0 P$, ∞P, $P \infty$, 'P, $\frac{1}{2}$ P.

Nach **Weifs** :

$a : b : c = 1 : 0,6308 : 1,5776. \quad aoc = 106^0 28'.$

Beobachtete Formen :

$a : \infty b : \infty c$; $\infty a : \infty b : c$; $a : b : \infty c$; $-a : \infty b : c$; $-a : b : c$; $-a : b : \frac{1}{2} c$.

Nach **Levy** :

$MM = 66^0 38'$; $MP = 98^0 52'$; $b : h = 1 : 1,3343$.

Beobachtete Formen :

h', P, M, a', $b^{\frac{1}{2}}$, b'.

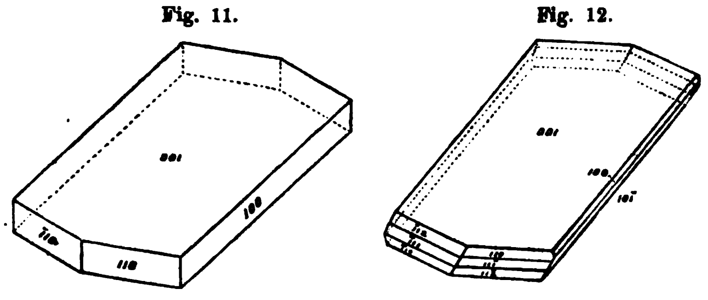
Beobachtete Combinationen :

001, 100, 110 (Fig. 11).

001, 110, $\bar{1}12$, $\bar{1}01$.

001, 110, $\bar{1}12$, $\bar{1}01$, 100, $\bar{1}11$ (Fig. 12).

Fig. 11. Fig. 12.



Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach den Flächen $\bar{1}01$ und 110. Farbe orangeroth.

Die optischen Axen liegen in 010, also in der Symmetrieebene. Man sieht sie durch die Flächen 001 und die Spaltungsflächen $\bar{1}01$; sie bilden einen scheinbaren Winkel von etwa 64^0."

Versetzt man die concentrirte Lösung des Triäthylphosphinoxyds mit *Goldchlorid*, so scheidet sich ein tiefgelbes

Oel aus, welches nur schwierig und nach langem Stehen krystallinisch wird. Die Verbindung löst sich mit gröfster Leichtigkeit in Wasser und Alkohol. Erwärmt man die wässerige Lösung, so wird das Gold reducirt. Die Veränderung, welche das Oxyd hierbei erleidet, ist nicht weiter studirt worden.

Zinnchlorür liefert mit dem Oxyde gleichfalls eine ölige Verbindung, die ich indessen nicht krystallisirt habe erhalten können.

Quecksilberchlorid ist ohne Einwirkung.

Triäthylphosphinoxychlorid.

Leitet man einen Strom trockener Chlorwasserstoffsäure über eine Schichte Triäthylphosphinoxyds, welches in einer von siedendem Wasser umgebenen Uförmig gebogenen Röhre geschmolzen erhalten wird, so bilden sich schnell glänzende Krystalle, welche jedoch bald wieder verschwinden, indem sich die anfangs gebildete Verbindung mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Erwärmt man die so erhaltene zähe Flüssigkeit in einer Retorte, so entweicht der Ueberschufs des Gases und es bleibt eine äufserst zerfliefsliche, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystallmasse zurück.

Für die Analyse wurde die Verbindung mit absolutem Aether gewaschen und dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume, entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° getrocknet. Bei der Chlorbestimmung in drei aus verschiedenen Darstellungen stammenden Proben ergaben sich folgende Werthe :

I. 0,8845 Grm. Substanz gaben 0,6920 Grm. Chlorsilber.
II. 0,3548 Grm. Substanz gaben 0,2918 Grm. Chlorsilber.
III. 0,3557 Grm. Substanz lieferten 0,2979 Grm. Chlorsilber.

Die Chlorprocente, welche diesen Versuchszahlen entsprechen, zeigen beträchtlichere Schwankungen, als sie sonst in ähnlichen Fällen vorzukommen pflegen. Diese Unsicherheit rührt offenbar von der aufserordentlichen Zerfliefslichkeit des Körpers her. Gleichwohl läfst sich nicht bezweifeln, dafs die untersuchte Verbindung ein Oxychlorid des Triäthylphosphins ist und dafs ihre Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{12}H_{30}P_2OCl_2 = (C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)_3PCl_2$$

ausgedrückt wird.

		Theorie		Versuch		
				I.	II.	III.
2 Aeq.	Triäthylphosphin	236	73,07	—	—	—
1 „	Sauerstoff	16	4,95	—	—	—
2 „	Chlor	71	21,98	19,35	20,35	20,72
1 „	der Doppelverbindung	323	100,00.			

Das Dichlorid des Triäthylphosphins läfst sich also durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Oxyd nicht erhalten.

In seinem Verhalten zu anderen Verbindungen gleicht das Oxychlorid dem Oxyde. Platinchlorid liefert damit dasselbe Platinsalz, welches man aus dem Oxyde erhält. Ebenso entsteht durch die Einwirkung des Jodzinks auf das Oxychlorid die bereits beschriebene Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit Jodzink. Nur einmal — unter nicht hinreichend scharf beobachteten Verhältnissen, die in späteren, mehrfach wiederholten Versuchen nicht wieder zu finden waren — wurde eine Verbindung erhalten, in welcher das Jodzink mit dem Oxychlorid verbunden war. Diese in Wasser und Alkohol lösliche, in schönen durchsichtigen farblosen Octaëdern krystallisirende Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2093 Grm. Salz, mit salpetersaurem Silber gefällt, lieferten 0,2474 Grm. eines Gemenges von Jod- und Chlorsilber.

Unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dafs die Verbindung 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Jod enthalte, entspricht obiges Resultat 50,74 pC. Chlor und Jod.

Hiernach wären die Octaëder eine Verbindung des bereits beschriebenen Jodzinksalzes des Triäthylphosphinoxyds mit dem Jodzinksalze des Triäthylphosphinchlorids.

Die Formel

$$C_{12}H_{30}P_2OCl_2Zn_2J_2 = (C_2H_5)_3PO, ZnJ + (C_2H_5)_3PCl_2, ZnJ$$

verlangt 50,62 pC. Chlor und Jod.

Verhalten des Triäthylphosphins gegen Schwefelverbindungen.

Das bemerkenswerthe Vereinigungsbestreben, welches die Phosphorbase für den Schwefel zeigt, ist bereits früher hervorgehoben worden; beide Körper verbinden sich unter Wärmeentwickelung zu einer schön krystallisirten Substanz

$$C_6H_{15}PS = (C_2H_5)_3PS,$$

welche dem Triäthylphosphinoxyd entspricht.

Diefs Verhalten hat mich veranlafst, die Einwirkung einiger Schwefelverbindungen auf die Phosphorbase zu studiren. In fast allen von mir untersuchten Fällen hat sich als Endproduct der Reaction dasselbe Triäthylphosphinsulfid gebildet, welches auch bei der directen Verbindung der Phosphorbase mit dem Schwefel entsteht, allein die Bedingungen, unter denen sich das Sulfid erzeugt, sind oft besonderer Art und in der Mehrzahl von Fällen tritt dasselbe nur als secundäres Zersetzungsproduct anderer directerer Verbindungen auf, unter denen mir einige hinreichend interessant erschienen sind, um sie einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Im Laufe dieser Versuche, welche ich in den folgenden Paragraphen beschreiben werde, habe ich eine ansehnliche Quantität von Triäthylphosphinsulfid dargestellt. Diese Ver-

bindung, welche mit wunderbarer Leichtigkeit krystallisirt, ist gleichwohl nur schwer in wohlausgebildeten Krystallen zu gewinnen. In vielen zu dem Ende angestellten Versuchen gelang es mir nur ein oder zwei Mal, Krystalle mit guten Flächen zu erhalten. Dieselben wurden von Q. Sella gemessen, der mir Folgendes über seine Resultate mitgetheilt hat.

„Rhomboëdrisches System :

$$100,\ 111 = 54^{0}35'.$$

Beobachtete Formen :

$$10\bar{1},\ 2\bar{1}\bar{1},\ 210 \text{ (Fig. 13).}$$

Winkel		berechnet	beobachtet
$10\bar{1}, 01\bar{1}$	=	60° 0′	60° 1′
$10\bar{1}, 2\bar{1}\bar{1}$	=	30 0	29 59
$10\bar{1}$, 210	=	50 56	51 0
$10\bar{1}$, 120	=	71 38	71 34
$2\bar{1}\bar{1}$, 210	=	56 55	—
$2\bar{1}\bar{1}$, 120	=	90 0	—
210, 120	=	36 44	36 50
210, 021	=	66 10	66 20
210, 012	=	78 9	—

Fig. 13.

Nach Naumann :

$$R = 90^{0}13'.$$

Beobachtete Formen :

$$\infty P2,\ \infty R,\ \tfrac{1}{2}P2.$$

Nach Weifs :

$$a = 0{,}8211.$$

Beobachtete Formen :

$$a:\tfrac{1}{2}a:a:\infty c;\ \infty a:a:a:\infty c;\ a:\tfrac{1}{2}a:a:\tfrac{1}{2}c.$$

Nach Levy :

$$PP = 90^{0}13'.$$

Beobachtete Formen :

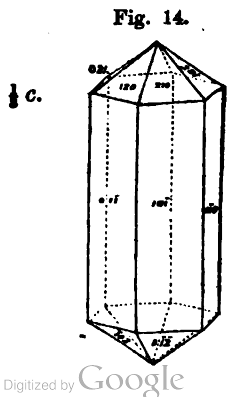
$$d^{1},\ e^{2},\ b^{2}.$$

Beobachtete Combinationen :

$$10\bar{1},\ 210 \text{ (Fig. 14).}$$

$$10\bar{1},\ 210;\ 2\bar{1}\bar{1}.$$

Fig. 14.



Die Enden der hexagonalen Prismen sind fast immer schlecht ausgebildet, weil sie meist hohl sind; gut ausgebildete Flächen 210 werden nur selten gefunden.

In einem einzigen Falle konnte die Fläche $2\bar{1}\bar{1}$ bestimmt aufgefunden werden. Die Krystalle erscheinen im Allgemeinen als dünne, lange, hexagonale Nadeln. Bei Sommerwärme sind sie sehr weich und biegsam, sie lassen sich um 180° biegen, ohne zu brechen. Bei niederer Temperatur sind sie härter und viel weniger biegsam.

Die Krystalle sind optisch positiv. Man kann die Ablenkung durch die Flächen des hexagonalen Prismas messen, woraus sich ergiebt, dafs der Brechungscoëfficient für den aufserordentlichen Strahl $E = 1{,}65$ und für den ordentlichen Strahl $O = 1{,}59$."

Die Phosphorbase ist ohne Einwirkung auf *Schwefelwasserstoff*. Ueber Quecksilber mit dem Gase in Berührung gebracht, zeigt sie keine bemerkenswerthe Veränderung. Auch bei Gegenwart von Luft bildet sich kein Triäthylphosphinsulfid, wie man hätte erwarten können. Es scheint, als ob die Anziehung der Phosphorbase für den Sauerstoff die Oxydation des Schwefelwasserstoffs verhindere. Schwefelwasserstoffwasser, dem man ein Paar Tropfen Triäthylphosphin zusetzt, hält sich in lufterfüllten Gefäfsen weit länger, als ohne diesen Zusatz.

Schwefelstickstoff, N_2S_2 (?), nach der von Fordos und Gelis angegebenen Methode durch die Einwirkung von Ammoniak auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Chlorschwefel bereitet, wird von dem Triäthylphosphin unter Feuererscheinung zerlegt. Es entwickelt sich Gas, indem gleichzeitig eine gelbliche Flüssigkeit entsteht, welche beim Erkalten zu einer faserigen Masse von Sulfidkrystallen erstarrt.

Verhalten des Triäthylphosphins zum Mercaptan. — Mischt man beide Körper in einer Kohlensäureatmosphäre, so zeigt sich selbst nach längerem Stehen keine Veränderung; auch wenn die Mischung 24 Stunden lang in geschlossener Röhre bei 100° digerirt wird, erfolgt keine Einwirkung. Giefst man aber die Mischung in einen lufterfüllten Ballon, so zeigen sich schon nach einigen Stunden Krystalle von Triäthylphosphinsulfid. Die Krystalle mehren sich, wenn man der Luft freien Zutritt gestattet. Verkorkt man die Flasche, so wird die Krystallisation unterbrochen; beim Oeffnen erkennt man den Eintritt der Luft an der leichten Wolke, welche die in dem Raume vertheilte Phosphorbase mit dem Sauerstoff bildet. Hat man die Mischung mit vorwaltendem Mercaptan einige Tage in der offenen Flasche stehen lassen, so ist jede Spur von Phosphorbase verschwunden und man hat nunmehr eine mit Sulfidkrystallen durchsetzte farblose Flüssigkeit. Mit Wasser versetzt theilt sich dieselbe in zwei Schichten, und die obenauf schwimmende erstarrt bald, besonders beim Stehen an der Luft, zu einer unvollkommen krystallisirten Masse, welche man leicht als ein Gemenge von Triäthylphosphinsulfid mit überschüssigem Mercaptan erkennt. Die unreinen Krystalle wurden an der Luft liegen lassen und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

0,3703 Grm. Krystalle, im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6485 Grm. Kohlensäure und 0,3304 Grm. Wasser.

Die Formel

$$C_6H_{15}PS = (C_2H_5)_3PS$$

verlangt :

	Theorie		Versuch
C_6	72	48,00	47,76
H_{15}	15	10,00	9,91
P	31	20,67	—
S	32	21,33	—
	150	100,00.	

Die untere Schichte ist wässeriger Alkohol, kleine Mengen von Triäthylphosphinoxyd und Mercaptan enthaltend. Um letzteres zu entfernen wurde sie mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd geschüttelt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, mehrfach über Kalk rectificirt, lieferte eine klare, mit farbloser Flamme brennende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Alkohols zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen schien auf den ersten Blick eine sehr einfache. Das Sulfid konnte nicht aus der Phosphorbase direct entstanden sein, sondern mufste dem durch die Luft gebildeten Oxyde seine Entstehung verdanken, indem sich letzteres mit dem Mercaptan in Triäthylphosphinsulfid und Alkohol umsetzte.

$$(C_2H_5)_3PO + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + (C_2H_5)_3PS.$$

Der Versuch zeigt indessen, dafs diese Gleichung nur das Endresultat des Vorgangs darstellt. Triäthylphosphinoxyd und Mercaptan, unter den verschiedensten Bedingungen, bei gewöhnlicher Temperatur und unter Druck, mit einander in Berührung gebracht, liefern keine Spur von Triäthylphosphinsulfid. Man mufs also annehmen, dafs das Mercaptan seinen Schwefel gegen den Sauerstoff des Triäthylphosphinoxyds nur in dem Augenblicke austauscht, in welchem letzteres gebildet wird, oder was auf dasselbe hinausläuft, dafs sich der Sauerstoff der Luft in Gegenwart einer so schwefelgierigen Substanz, wie das Triäthylphosphin, dem Schwefel in dem Mercaptan direct substituirt.

Es wurde bei dieser Gelegenheit in verschiedener Weise versucht, den Sauerstoff in dem Oxyde der Phosphorbase durch Schwefel zu ersetzen. Allein weder durch Behandlung mit Schwefelammonium, noch durch anhaltendes Kochen mit den höheren Schwefelverbindungen des Kaliums gelang es, das Oxyd in das entsprechende Sulfid überzuführen, während die

Umwandlung des Schwefelkörpers in die Sauerstoffverbindung ohne alle Schwierigkeit erfolgt. Indessen zeigt schon das Verhalten des Oxyds gegen Chlorwasserstoffsäure, dessen ich in einem der vorhergehenden Paragraphen gedacht habe, zur Genüge, wie stabil dieser Körper ist. Der ungleiche Grad von Beständigkeit, welcher die Sauerstoff- und die Schwefelverbindung des Triäthylphosphins characterisirt, giebt sich auch in auffallender Weise in dem Verhalten der beiden Körper zum Natrium zu erkennen. Während das Sulfid von dem schmelzenden Metalle, unter Rückbildung von Triäthylphosphin, mit der gröſsten Leichtigkeit zersetzt wird, läſst sich das Oxyd von dem Metalle abdestilliren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden *). Auch schon beim Kochen mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Sulfid in Oxyd, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. Die Flüssigkeit, von dem durch Baryumsalze erzeugten Niederschlage abfiltrirt und zur Trockne verdampft, liefert einen Rückstand, welcher mit Salpeter geschmolzen keine Spur von Schwefel mehr zeigt.

Verhalten des Triäthylphosphins zum Schwefelkohlenstoff.

Vermischt man die beiden Körper im wasserfreien Zustande mit einander, so vereinigen sie sich unter Reactionserscheinungen, welche sich bis zur Explosion steigern können, zu einer rothen Krystallmasse. Man bedient sich zur Darstellung der neuen Verbindung zweckmäſsig der in Alkohol

*) In der früheren Abhandlung findet sich die irrthümliche Angabe, daſs das Oxyd der Phosphorbase durch Schmelzen mit Natrium im Triäthylphosphin zurückgeführt werde. Wahrscheinlich hatte das zu dem Versuche verwendete Oxyd noch eine kleine Menge Phosphorbase enthalten, wodurch sich der Beobachtungsfehler erklären würde.



oder Aether gelösten Bestandtheile. Der neue Körper scheidet sich im Augenblicke, wo Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff zusammentreffen, in schönen rothen Krystallblättchen ab.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, hat der neue Körper bei der Analyse folgende Ergebnisse geliefert.

I. 0,3610 Grm. der Schwefelkohlenstoffverbindung gaben 0,5750 Grm. Kohlensäure und 0,2490 Grm. Wasser.

II. 0,3595 Grm., von einer neuen Bereitung, gaben 0,5790 Grm. Kohlensäure und 0,2481 Grm. Wasser.

III. 0,4180 Grm., von einer dritten Bereitung, gaben 0,6680 Grm. Kohlensäure und 0,3027 Grm. Wasser.

IV. 0,3505 Grm. Substanz, mit einer Mischung von kohlensaurem Natrium und chlorsaurem Kalium geglüht, gaben 0,8355 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$$C_7H_{15}PS_2 = (C_2H_5)_3P + CS_2.$$

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_7	84	43,30	43,43	43,92	43,58	—
H_{15}	15	7,73	7,66	7,67	8,04	—
P	31	15,98	—	—	—	—
S_2	64	32,99	—	—	—	32,72
	194	100,00.				

Der neue Körper entsteht also einfach durch Vereinigung der beiden Substanzen.

Die Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Aether, mäfsig löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich, besonders beim Erwärmen, in Alkohol. Aus der siedenden alkoholischen Lösung schiefst sie beim Erkalten in rothen Nadeln an, welche an die Chromsäurekrystalle erinnern, die sich bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von chromsaurem Kalium bilden. Läfst man eine ätherische

Lösung in einem hohen offenen Cylinder freiwillig verdampfen, so erhält man schön-ausgebildete tiefrothe Krystalle von beträchtlicher Gröfse. Quintino Sella hat diese Krystalle eingehender Prüfung unterworfen; derselbe theilt mir Folgendes über seine Beobachtungen mit.

„Monoklines System :

100, 101 = 29°41½′; 010, 111 = 74°4′; 101, 001 = 27°7½′.

Beobachtete Formen :

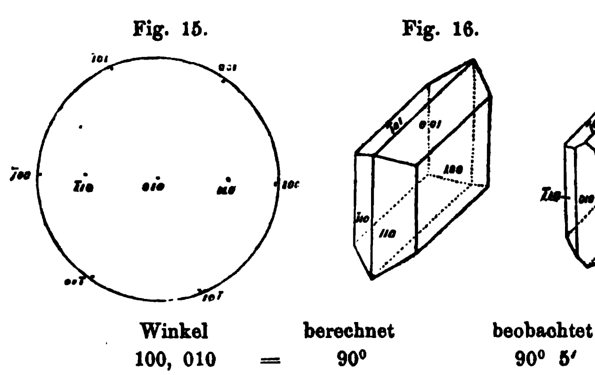
100, 010, 001, 110, $\bar{1}$01 (Fig. 15).

Beobachtete Combinationen :

100, 110, 001, $\bar{1}$01 (Fig. 16).

100, 110, 001, $\bar{1}$01, 010 (Fig. 17).

Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.



Winkel		berechnet	beobachtet
100, 010	=	90°	90° 5′
100, 001	=	56 49′	56 49
100, 110	=	27 39	27 39
100, $\bar{1}$01	=	114 2	114 2
010, 001	=	90	90 6
010, 110	=	62 21	62 21
010, $\bar{1}$01	=	90	90
001, 110	=	61	60 55
100, $\bar{1}$01	=	57 13	57 13
110, $\bar{1}$01	=	111 9	110 55
110, $\bar{1}$10	=	124 41	124 42

Nach Naumann :

$a : b : c = 0{,}9205 : 1 : 1{,}5970$; $aob = \gamma = 56^{0}49'$.

Beobachtete Formen :

$\infty P \infty$, $(\infty P \infty)$, $0 P$, ∞P, $P \infty$.

Nach Weifs :

$a : b : c = 1 : 1{,}5970 : 0{,}9205$; $aoc = 123^{0}11'$.

Beobachtete Formen :

$a{:}\infty b{:}\infty c$; $\infty a{:}b{:}\infty c$; $\infty a{:}\infty b{:}c$; $a{:}b{:}\infty c$; $-a{:}\infty b{:}c$.

Nach Levy :

$MM = 124^{0}41'$; $MP = 119^{0}$; $b : \bar{h} = 1 : 0{,}4885$.

Beobachtete Formen :

h', g', P, M, a'.

Die Flächen sind alle spiegelnd, mit Ausnahme von $\bar{1}01$, welche meistens matt und defshalb leicht von 001 zu unterscheiden ist. Die Flächen 100 und 110 zeigen feine Streifung parallel zur Intersectionskante.

Die Spaltbarkeit ist nach 010 sehr vollkommen und leicht, die Spaltungsflächen sind manchmal etwas gekrümmt; nach 100 vollkommen und faserig.

Die Krystalle sind optisch positiv; die optische Mittellinie fällt mit der Symmetrieaxe [010] zusammen; der Winkel, welchen die optischen Axen bilden, ist ziemlich grofs; in einer Platte parallel zu 010 ist der Anfang des Ringsystems sichtbar, jedoch nicht der Mittelpunkt. Die inneren Ringe können aber mit Hülfe eines Glasprismas erkannt werden. Daraus und aus der Thatsache, dafs die Brechungscoëfficienten nicht sehr weit von 1,75 abweichen, erhellt, dafs der innere Winkel der optischen Axen sich nicht viel von 70^{0} entfernt. Die Ebene der optischen Axen ist nahezu parallel zur Fläche 001; sie weicht nur um einige Grade ab und zeigt eine Neigung, sich der Ebene senkrecht auf 100 zu nähern.

Die Symmetrieaxe oder die kleinste Elasticitätsaxe zeigt eine violettrothe Farbe, welche selbst bei ganz dünnen Plättchen sehr intensiv ist. Die Axe, welche nahezu mit [100]

parallel ist, oder die gröfste Elasticitätsaxe, besitzt eine ähnliche, doch viel hellere rothe Färbung; die mittlere Elasticitätsaxe zeigt in dünnen Plättchen eine strohgelbe, in dickeren eine orangegelbe Färbung. Im polarisirten Lichte beobachtet man eines der schönsten Beispiele von Pleochroïsmus, wenn man durch die Fläche 010 sieht; die Farbe geht, bei Anwendung dünner Plättchen, von reinem Gelb in tiefes Roth über. Selbst bei gewöhnlichem Lichte ist der Dichroïsmus wahrzunehmen; das Licht geht mit violettrother Farbe durch die Flächen 100 und mit orangerother Farbe von weit geringerer Intensität durch die Flächen 010.

Härte geringer als die des Gypses."

Die rothen Krystalle scheinen den Character einer schwachen Base zu besitzen; sie lösen sich in starker Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher Kali oder Ammoniak den unveränderten Körper, obwohl der grofsen Vertheilung halber etwas heller gefärbt, niederschlagen. Die saure Lösung giebt mit Platinchlorid ein hellgelbes amorphes Salz, unlöslich in Alkohol und Aether, welches beim Trocknen mifsfarbig wird, während sich, selbst beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum, Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Die Analyse zweier Präparate von verschiedener Darstellung ergab folgende Resultate :

0,7263 Grm. Platinsalz lieferte nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natrium u. s. w. 0,1885 Grm. = 25,95 pC. Platin und 0,7450 Grm. Chlorsilber = 25,37 pC. Chlor.

0,1900 Grm. Platinsalz, nach derselben Methode analysirt, gaben 0,200 Grm. Chlorsilber = 26,04 pC. Chlor.

Die Formel

$$(C_2H_5)_3P,\ CS_2,\ HCl,\ PtCl_2$$

verlangt 24,66 pC. Platin und 26,61 pC. Chlor.

Ein entsprechend erhaltenes Goldsalz zeigt ähnliche Ei-

genschaften und ist defshalb für die Analyse eben so wenig geeignet.

Es ist nicht ganz leicht, sich von der Constitution der rothen Krystalle eine klare Vorstellung zu machen. Der Formel nach läfst sich die beschriebene Verbindung als das primäre Triäthylphosphoniumsalz der Sulfokohlensäure betrachten und lehnt sich daher an die Sulfocarbaminsäure an, deren Ammoniumsalz sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Schwefelkohlenstoff bildet.

Sulfocarbaminsäure H_3N, CS_2

Triäthylphosphinverbindung $(C_2H_5)_3P, CS_2$.

Substituirt man dem Ammoniak eine äquivalente Menge Triäthylphosphin, so hat man in der That die Formel der Schwefelkohlenstoff-Verbindung; allein analoge Zusammensetzung bedingt in diesem Falle nichts weniger als analoges chemisches Verhalten, insofern die Sulfocarbaminsäure entschieden saure Eigenschaften besitzt, welche der Triäthylphosphinverbindung ganz und gar abgehen.

Bemerkenswerth ist die Neigung, welche diese Verbindung zeigt, in Triäthylphosphinsulfid überzugehen. Kocht man die alkoholische Lösung derselben mit Silberoxyd oder mit Silbernitrat, so scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung Schwefelsilber und metallisches Silber aus und die abfiltrirte Lösung setzt beim Eindampfen Krystalle des Sulfids ab.

$$(C_2H_5)_3P, CS_2 + 2\,Ag_2O = Ag_2S + Ag_2 + CO_2 + (C_2H_5)_3PS.$$

Schon beim Aufbewahren erleidet die Schwefelkohlenstoffverbindung allmälig eine ähnliche Veränderung. Ohne besondere Sorgfalt getrocknete Krystalle, in korkverschlossener Röhre aufbewahrt, zeigten sich nach Verlauf einiger Monate in eine gelblich-weifse, halb zerflossene Krystallmasse von eigenthümlichem Geruche verwandelt, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser eine beträcht-

liche Menge reinen Triäthylphosphinsulfids lieferte. Um diese Umbildung durch Zahlen festzustellen, wurden die gereinigten Krystalle durch die Analyse identificirt.

I. 0,5345 Grm. Sulfid gaben 0,9440 Grm. Kohlensäure und 0,4915 Grm. Wasser.

II. 0,2460 Grm. Sulfid, mit Salpetersäure oxydirt, gaben 0,3810 Grm. schwefelsaures Baryum.

Der Formel

$$C_6H_{15}PS = (C_2H_5)_3PS$$

entsprechen

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_6	72	48,00	48,16	—
H_{15}	15	10,00	10,21	—
P	31	20,67	—	—
S	32	21,33	—	21,27
	150	100,00.		

Es liefs sich nicht bezweifeln, dafs die Verwandlung der Verbindung unter Mitwirkung der Elemente des Wassers stattfinde. Trockne Krystalle, in eine Glasröhre eingeschmolzen, haben sich in der That seit vielen Monaten ganz unversehrt erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 95° und verdampfen bei 100°. Trocken, unter Druck, selbst bis auf 150° erhitzt, erhalten sie sich unverändert. Ganz anders sind die Erscheinungen, welche man bei Gegenwart von Wasser beobachtet. Erhitzt man eine Glasröhre, in welcher die Schwefelkohlenstoff-Verbindung mit Wasser eingeschmolzen ist, einige Tage lang auf 100°, so durchsetzt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit langen weifsen Nadeln, welche sich ohne Schwierigkeit als Triäthylphosphinsulfid zu erkennen geben. Die Umwandlung erfolgt ohne Mitwirkung der Luft, denn sie gelingt ebensowohl, ob man in lufterfüllten, luftleeren, oder endlich in Kohlensäure enthaltenden Gefäfsen arbeite. Die Producte, welche den

in dieser Reaction gebildeten Schwefelkörper begleiten, wechseln je nach der Zeit, während welcher die Digestion mit Wasser angedauert hat. Läfst man die Röhren nach ein- oder zweitägigem Erhitzen erkalten, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weifsen Nadeln, welche jedoch noch von rothen Krystallen durchzogen sind, woraus sich unzweideutig ergiebt, dafs die Umwandlung noch unvollendet ist. Beim Oeffnen entweicht kein oder nur wenig Gas aus den Röhren, allein bei gelindem Erwärmen liefert die Flüssigkeit reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff. Erhitzt man dagegen die Röhren, bis jede Spur der rothen Verbindung verschwunden, was nach einer Digestion von drei bis vier Tagen fast immer der Fall ist, so entwickelt sich beim Oeffnen eine reichliche Menge Gas und die Röhren werden sehr häufig zerschmettert. Das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, beide offenbar secundäre Zersetzungsproducte, welche durch die andauernde Einwirkung des Wassers auf den im ersten Stadium der Reaction ausgetretenen Schwefelkohlenstoff entstehen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Triäthylphosphinsulfidkrystalle abgesetzt haben, zeigt eine entschieden alkalische Reaction, welche weder dem Schwefelkörper, noch der Schwefelkohlenstoffverbindung angehört. Um den basischen Körper zu fassen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Schwefelkörper so weit als möglich verflüchtigt war, und alsdann mit Jodzink versetzt, welches sich nicht mit dem Triäthylphosphinsulfid vereinigt, während die basische Verbindung gefällt wird. Der Niederschlag, halbflüssig und nur langsam bei der Behandlung mit Alkohol krystallinische Beschaffenheit annehmend, schien für die Analyse nur wenig geeignet. Das Basische wurde daher durch Digestion mit Silberoxyd aus dem Niederschlag von Neuem in Freiheit gesetzt. Die stark alkalische Flüssigkeit, welche sich auf diese Weise

bildete, lieferte auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid ein ziemlich schwerlösliches Platinsalz, welches nach der nöthigen Reinigung in prachtvollen Octaëdern krystallisirte.

0,3799 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w. gaben 0,1110 Grm. = 29,21 pC. Platin.

Die Formel

$$[(CH_3)(C_2H_5)_3P]Cl,\ PtCl_2$$

verlangt 29,18 pC. Platin.

Die von dem octaëdrischen Salze abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen die aufserordentlich leichtlöslichen sechsseitigen Tafeln des Triäthylphosphinoxyd-Platinsalzes, dessen ich Eingangs dieser Abhandlung gedacht habe.

Die Producte der Einwirkung des Wassers auf die rothen Krystalle sind demnach Triäthylphosphinsulfid (das Hauptproduct), Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumhydrat und Schwefelkohlenstoff, welcher letztere ganz oder zum Theil in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure übergehen kann. Vier Molecüle der Schwefelkohlenstoffverbindung und zwei Molecüle Wasser enthalten die Elemente von zwei Molecülen des Sulfids, einem Molecül Oxyd, einem Molecül Phosphoniumhydrat und drei Molecülen Schwefelkohlenstoff.

$$4\,[(C_2H_5)_3P,\ CS_2] + \left(2\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

$$= 2\,[(C_2H_5)_3PS] + (C_2H_5)_3PO + \begin{matrix}[(CH_3)(C_2H_5)_3P]\\H\end{matrix}\Big\}O + 3\,CS_2.$$

In den zur Entwirrung dieser Reaction angestellten Versuchen hatte ich mehrfach Gelegenheit, kleine aber scharf ausgebildete gelbe Krystalle zu beobachten, welche sich in der bei unvollendeter Einwirkung entstehenden Mischung von rothen und weifsen Nadeln ohne Schwierigkeit unterscheiden liefsen. Diese gelben Krystalle bilden sich in gröfserer Menge in den letzten Stadien der Reaction und haben sich als ein secundäres Product der Einwirkung des gegen Ende der Operation hin reichlich vorhandenen Schwefelwasserstoffs erwiesen. Ich

habe seitdem diese Krystalle auf eine einfachere und sicherere Weise zu erhalten gelernt. Diese bemerkenswerthe Verbindung ist der Ausgangspunkt einer neuen Untersuchung geworden, deren Resultat ich einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Die Bildung der rothen Verbindung beim Zusammentreffen von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff erfolgt so leicht und augenblicklich und die Eigenschaften des Körpers sind so characteristisch, dafs ich mich, seit ich diese Erscheinung zum ersten Male beobachtete, des Schwefelkohlenstoffs als Reagens auf die Phosphorbasen — das Trimethylphosphin zeigt ein ähnliches Verhalten — bedient habe. Es lassen sich auf diese Weise die geringsten Spuren dieser Verbindungen mit Sicherheit nachweisen. Die Reaction zeigt sich am schönsten, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit auf ein Uhrglas giefst und alsdann aus geneigter Flasche den Dampf des Schwefelkohlenstoffs auf die Flüssigkeit herabfliefsen läfst. Alsbald überzieht sich das Uhrglas mit einem Netzwerk der rothen Krystalle. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs sich die Krystalle nicht in den Salzen der Phosphorbase bilden; sie erscheinen aber sogleich, wenn man zu der Mischung eines Triäthylphosphinsalzes mit Schwefelkohlenstoff einen Tropfen Kalilauge setzt, welche die Base abscheidet. Umgekehrt läfst sich das Triäthylphosphin mit entschiedenem Vortheil als Reagens auf Schwefelkohlenstoff benutzen. Mit seiner Hülfe erkennt man die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs in der flüchtigeren Fraction des Steinkohlenbenzols; auch die aufserordentlich kleine Menge Schwefelkohlenstoff, welche in dem sorgfältigst gereinigten Steinkohlenleuchtgase zurückbleibt, giebt sich, wie ich bereits andern Ortes angedeutet habe*), ohne Schwierigkeit kund,

*) Diese Annalen CXV, 296.

wenn man etwa einen halben Cubikfufs Gas durch einen Kugelapparat streichen läfst, welcher Aether und ein Paar Tropfen Phosphorbase enthält. Nach dem Verdampfen des Aethers erscheinen sofort die rothen Krystalle.

Um den Schwefelkohlenstoff mit Sicherheit als Reagens auf die Phosphorbasen benutzen zu können, war es nöthig, das Verhalten dieser Verbindung zu den *Arsinen* und *Stibinen* durch Versuche festzustellen. Schwefelkohlenstoff zeigt keinerlei Einwirkung auf *Triäthylarsin* oder *Triäthylstibin*. Die Körper wurden sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° geraume Zeit in Berührung gelassen, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Ich habe mich bei dieser Gelegenheit ferner überzeugt, dafs der Schwefelkohlenstoff, jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur, ohne alle Einwirkung auf den Phosphorwasserstoff ist.

Bei eingehender Prüfung des Verhaltens der Phosphorbase zu Schwefelverbindungen konnten die organischen Sulfocyanate nicht unberücksichtigt bleiben. Meine Wahl fiel zunächst auf das Schwefelcyanphenyl, welches ich zu der Zeit, in welcher ich diese Reactionen studirte, gerade entdeckt hatte. Ich verdanke der Güte des Herrn Dr. Leibius eine grofse Menge dieser leicht zu handhabenden, aber schwer darstellbaren Verbindung, welche ich in der Kürze in einer Abhandlung über Phenylabkömmlinge genauer beschreiben werde. Es erschien mir zweckmäfsig, das Verhalten dieses Körpers zu dem Triäthylphosphin schon hier ausführlich zu erörtern.

Einwirkung des Schwefelcyanphenyls auf das Triäthylphosphin.

In wasserfreiem Zustande verbinden sich die beiden Substanzen mit so energischer Wärmeentwicklung, dafs sich die Phosphorbase nicht selten entzündet. Die Mischung nimmt eine tiefgelbe Färbung an und setzt beim Erkalten bisweilen

schöne nadelförmige urangelbe Krystalle ab; häufig aber bleibt sie stunden-, ja tagelang flüssig, erstarrt aber dann oft plötzlich bei der Berührung mit einem Glasstabe zu harter Krystallmasse. Man erhält die neue Verbindung am geeignetsten, wenn man das Triäthylphosphin und das Schwefelcyanphenyl in Gegenwart eines beträchtlichen Volumens Aether auf einander wirken läfst. In kaltem Aether ist die Verbindung nur wenig löslich, sie scheidet sich daher bisweilen krystallinisch, in der Regel aber als bald erstarrendes Oel ab. Man braucht sie nunmehr nur noch ein- oder zweimal aus siedendem Aether umzukrystallisiren, um vollkommener Reinheit sicher zu sein.

I. 0,2160 Grm. der gelben Krystalle, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4923 Grm. Kohlensäure und 0,1585 Grm. Wasser.

II. 0,2242 Grm. der Krystalle von einer zweiten Bereitung gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,1675 Grm. Wasser.

III. 0,3491 Grm. Substanz, mit kohlensaurem Natrium und Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 0,3250 Grm. schwefelsaures Baryum *).

Diese Zahlen characterisiren den neuen Körper als eine Verbindung von einem Molecül Triäthylphosphin mit einem Molecül Schwefelcyanphenyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P + \left.\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S = C_{13}H_{20}NPS.$$

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	61,66	62,16	62,16	—
H_{20}	20	7,90	8,14	8,30	—
N	14	5,54	—	—	—
P	31	12,25	—	—	—
S	32	12,65	—	—	12,79
	253	100,00.			

*) Bei einem Versuche, den Schwefel als Schwefelsilber zu bestimmen, ergab sich, dafs durch Kochen in alkoholischer Lösung

Obige Formel findet in der Analyse verschiedener wohlcharacterisirter Salze dieses Körpers, welche sogleich näher besprochen werden sollen, ihre volle Bestätigung.

Die gelben Krystalle sind in Wasser unlöslich; in Alkohol, sowohl in der Wärme als in der Kälte, lösen sie sich fast in jedem Verhältnisse. Die besten, oft halbzölligen, Krystalle wurden bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung in hohem offenem Cylinder erhalten. Einige waren so wohl ausgebildet, dafs Q. Sella die Krystallbestimmung übernahm, welche ich in seinen eigenen Worten wiedergebe.

„Monoklines System :

100, 001 = 61°2′; 010, 110 = 44°27′.

Beobachtete Formen :

100, 010, 001, 110 (Fig. 18).

Beobachtete Combinationen :

110, 001 (Fig. 19).

110, 100, 001 (Fig. 20).

110, 001; 100, 010 (Fig. 21).

Fig. 18.

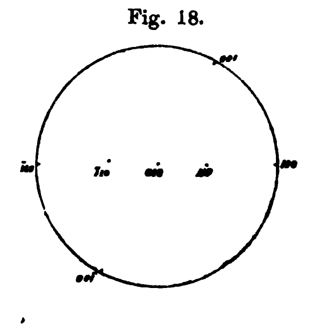
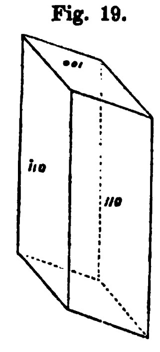


Fig. 19.



mit salpetersaurem Silber nur etwa die Hälfte des Schwefels als Schwefelsilber abgeschieden wird; 0,3180 Grm. Substanz lieferten 0,1491 Grm. Schwefelsilber = 6,05 pC. Schwefel. In Gegenwart von Ammoniak wird der ganze Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsilber gefällt.

Fig. 20.

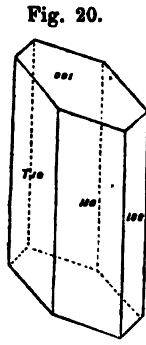
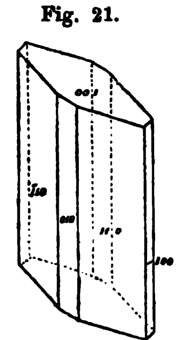


Fig. 21.



Winkel		berechnet	beobachtet
100, 010	=	90° 0′	90° 0′
100, 001	=	61 2	60 58
100, 110	=	45 33	45 33
010, 001	=	90 0	—
010, 110	=	44 27	44 27
001, 110	=	70 10	70 24
110, $\bar{1}$10	=	88 54	88 54

Nach Naumann:

$$b : c = 1 : 0{,}8583; \quad \gamma = 61^0 2'.$$

Beobachtete Formen:

∞P∞, (∞P∞), 0P, ∞P.

Nach Weifs:

$$a : b = 1 : 0{,}8583; \; aoc = 118^0 58'.$$

Beobachtete Formen:

$a : \infty b : \infty c$; $\infty a : b : \infty c$; $\infty a : \infty b : c$; $a : b : \infty c$.

Nach Levy:

MM = 88°54′; MP = 109°50′.

Beobachtete Formen:

h', g', P, M.

Die Fläche 001 zeigt weniger Glanz als die übrigen, welche sehr stark spiegeln, wenn die Krystalle aus einer Röhre genommen wurden, welche noch andere enthielt. An der Luft werden sie trübe und die Flächen verlieren

ihren Glanz; bringt man sie aber wieder zu den anderen Krystallen in der Röhre, so werden sie von Neuem durchsichtig.

Spaltbarkeit vollständig nach 100; faserig nach 110. Die Härte nahezu die des Gypses.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu [010], oder zur Symmetrieaxe.

Farbe hellgelb mit einem Stich in's Grüne."

Versucht man diesen Körper, um ein Bild von der Anordnung seiner näheren Bestandtheile zu gewinnen, an bekannte Verbindungen anzulehnen, so weist Bildungsweise sowohl als chemisches Verhalten unzweideutig auf den *Harnstoff* hin. Wie der Harnstoff durch die Verschmelzung des Ammoniaks mit der Cyansäure entsteht; so bilden sich die gelben Krystalle durch Vereinigung zweier Körper, welche sich beziehungsweise von dem Ammoniak und von der Cyansäure ableiten; wie sich in dem Harnstoff die Fähigkeit des Ammoniaks, mit Säuren Salze zu bilden, erhalten hat, so trägt auch die neue Verbindung das scharfgezeichnete Gepräge einer einsäurigen Base. Was immer die Constitution sei, welche man für den Harnstoff gelten lassen will, sie mufs ebenfalls für die neue Base in Anspruch genommen werden. Betrachtet man den Harnstoff als ein einsäuriges Diamin

$$CH_4N_2O = \left.\begin{matrix}(CO)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

so erscheinen die gelben Krystalle als

$$C_{13}H_{20}NPS = \left.\begin{matrix}(CS)''\\ (C_2H_5)_2\\ (C_2H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\} NP.$$

Die neue Verbindung wäre somit ein Harnstoff; man könnte sie als gewöhnlichen Harnstoff ansehen, dessen Sauerstoff durch Schwefel, dessen Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl

und 1 Aeq. Phenyl, dessen Stickstoff endlich zur Hälfte durch Phosphor vertreten wäre.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, beansprucht die neue Verbindung einiges Interesse; sie bietet das erste Beispiel vollkommener Vertretung des Wasserstoffs im Harnstoffe, deren Vorkommen bisher zweifelhaft geblieben war, und veranschaulicht in schlagender Weise die Persistenz des Harnstofftypus unter fast bewältigenden Substitutionsbedingungen. Es verdient indessen bemerkt zu werden, dafs die entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung noch zu entdecken bleibt.

Der neue Harnstoff erweist sich, wie bereits bemerkt, als eine scharf-characterisirte organische Base. Unlöslich in Wasser, löst er sich mit der gröfsten Leichtigkeit selbst in verdünntesten Säuren, indem sich nicht selten wohlkrystallisirbare Salze bilden, welche der doppelten Zersetzung fähig sind und aus denen sich die Base auf vorsichtigen Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder abscheiden läfst.

Chlorid. — Die Lösung des Harnstoffs in der warmen concentrirten Säure erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche beim Umkrystallisiren aus mäfsig warmem Wasser in prächtigen, oft zolllangen hell-cadmiumgelben Nadeln anschiefst. Siedendes Wasser mufs vermieden werden, da es die Verbindung zersetzt. Auch die lufttrockenen Krystalle zerlegen sich bei 100°; sie müssen daher wie sämmtliche andere Salze dieser Base im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden.

I. 0,1953 Grm. Salz gaben 0,385 Grm. Kohlensäure und 0,1293 Grm. Wasser.

II. 0,5635 Grm. Salz gaben 0,2850 Grm. Chlorsilber.

Diesen Zahlen entspricht die Formel

$$C_{13}H_{21}NPSCl = \left(\left. \begin{matrix} (CS)'' \\ H(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix} \right\} NP \right) Cl.$$

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	156	53,88	53,76	—
H_{21}	21	7,25	7,36	—
N	14	4,84	—	—
P	31	10,71	—	—
S	32	11,06	—	—
Cl	35,5	12,26	—	12,51
	289,5	100,00.		

Bromid. — Sowohl was die Darstellung als auch was die Eigenschaften anlangt, dem vorhergehenden Salze vollkommen ähnlich.

0,2835 Grm. Salz gaben 0,1620 Grm. Bromsilber.

Die Formel :

$$C_{18}H_{21}NPSBr = \left(\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ H(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP\right)Br$$

verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Harnstoffkörper	253	75,76	—
1 „ Wasserstoff	1	0,29	—
1 „ Brom	80	23,95	24,31
1 Aeq. Bromid	334	100,00.	

Platinsalz. — Die Lösung des Chlorids liefert mit Platinchlorid einen hellgelben schwach krystallinischen Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen setzen sich langsam etwas bessere Krystalle ab, welche lilienförmig gruppirt sind.

0,4690 Grm. Platinsalz mit kohlensaurem Natrium geglüht gaben 0,0995 Grm. Platin und 0,4505 Grm. Chlorsilber.

Der Formel

$$C_{18}H_{21}NPSPtCl_3 = \left(\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ H(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP\right)Cl, PtCl_2$$

entsprechen folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Harnstoffkörper	253	55,11	—
1 „	Wasserstoff	1	0,21	—
1 „	Platin	98,7	21,49	21,22
3 „	Chlor	106,5	23,19	23,75
1 Aeq.	Platinsalz	459,2	100,00.	

Es ist mir nicht gelungen, ein schwefelsaures oder ein salpetersaures Salz der Base zu erhalten. Der Harnstoff zerlegt sich alsbald unter dem Einflusse dieser Säuren. Dagegen bildet die Base schön-krystallisirte Verbindungen mit Jodmethyl und Jodäthyl. Ich habe nur die erstere etwas genauer untersucht.

Jodmethylsalz. — Giefst man Jodmethyl in eine ätherische Lösung des Harnstoffs, so scheidet sich die Verbindung meist als schweres Oel aus, welches schnell krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei löst sich in siedendem Wasser, welches den neuen Körper beim Erkalten in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe absetzt. Diese Nadeln enthalten :

$$C_{14}H_{28}NPSJ = \left(CH_3 \begin{matrix} (CS)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix} \Bigg\} NP \right) J.$$

0,3885 Grm. Jodid gaben 0,2300 Grm. Jodsilber.

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Harnstoffkörper	253	64,06	—
1 „	Methyl	15	3,79	—
1 „	Jod	127	32,15	31,97
1 Aeq.	Jodid	395	100,00.	

Platinsalz der Methylverbindung. — Verwandelt man die Jodverbindung mittelst Chlorsilber in das entsprechende Chlorid und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein nadelförmiges ziemlich schwerlösliches Platinsalz aus, welches aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Es hat die der Jodverbindung entsprechende Zusammensetzung :

$$C_{14}H_{28}NPSPtCl_3 = \left(\begin{matrix} & (CS)'' & \\ CH_3 & (C_2H_5)_2 & NP \\ & (C_2H_5)(C_6H_5) & \end{matrix}\right)Cl, PtCl_2.$$

0,3395 Grm. Platinsalz, mit Natriumcarbonat geglüht, lieferten 0,0700 Grm. Platin und 0,3095 Grm. Chlorsilber.

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Harnstoffkörper	253	53,47	—
1 „	Methyl	15	3,16	—
1 „	Platin	98,7	20,86	20,62
3 „	Chlor	106,5	22,51	22,55
1 „	Platinsalz	473,2	100,00.	

Behandelt man die Jodmethylverbindung mit Silberoxyd, so bildet sich alsbald Jodsilber und man erhält eine äufserst caustische Flüssigkeit, welche das entsprechende Hydrat enthält. Dafs in dieser Lösung in der That die Verbindung

$$C_{14}H_{24}NPSO = \left.\begin{matrix}[(CH_3)\}(CS)''(C_2H_5)_3(C_6H_5)NP] \\ H\end{matrix}\right\}O$$

enthalten ist, geht aus der Beobachtung hervor, dafs die Base, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, sogleich wieder das characteristische nadelförmige Platinsalz liefert, dessen ich so eben gedacht habe. Die freie Base zersetzt sich aber mit grofser Leichtigkeit. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so tritt sogleich der Geruch des Schwefelcyanphenyls auf, und wenn man mit dem Kochen fortfährt bis derselbe verschwunden ist, so liefert Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid die schwerlöslichen Nadeln nicht mehr. Statt ihrer erscheinen beim Abdampfen wohl ausgebildete, grofse, tief-oranienrothe Octaëder, welche sich bei der Analyse als das Platinsalz des Methyltriäthylphosphoniums auswiesen.

0,221 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., lieferten 0,0640 Grm. = 28,96 pC. Platin.

Die Formel

$$[(CH_3)(C_2H_5)_3P]Cl, PtCl_2$$

verlangt 29,18 pC. Platin.

Die freie methylirte Harnstoffbase spaltet sich also beim Kochen ganz einfach in Schwefelcyanphenyl und Methyltriäthylphosphoniumhydrat. Kocht man die Flüssigkeit für sich, so entweicht das Schwefelcyanphenyl als solches; kocht man in Gegenwart von Silberoxyd, so wird das Schwefelcyanphenyl, theilweise wenigstens, zerstört, die alkalische Flüssigkeit nimmt allmälig eine saure Reacton an und enthält nunmehr nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelsäure.

Diese Umwandlung zeigt deutlich, wie schwach die näheren Bestandtheile in dem neuen Harnstoffkörper gebunden sind. Dieselbe Unbeständigkeit giebt sich in dem allgemeinen Verhalten der Verbindung zu erkennen. Löst man den Harnstoff selbst in verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich sogleich Schwefelcyanphenyl aus, indem die Phosphorbase oxydirt wird. Auch die beständigeren Verbindungen zersetzen sich mit Leichtigkeit; löst man das chlorwasserstoffsaure Salz in einer gröfseren Menge Wassers, so wird die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Schwefelcyanphenyltröpfchen milchig und enthält nunmehr das chlorwasserstoffsaure Salz der Phosphorbase. Versetzt man die *concentrirte* Lösung des Chlorids mit Ammoniak, so scheidet sich, wie bereits bemerkt, der unveränderte Harnstoffkörper ab, den man in Aether aufnehmen und daraus krystallisirt wieder erhalten kann. Ist die Lösung *verdünnt* und erhitzt man zum Sieden, so verschwindet die Anfangs sich einstellende Trübung wieder und nach einigen Augenblicken erscheinen schöne Krystalle von *Phenylsulphocarbamid*, während geichzeitig Phosphorbase frei wird.

$$\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C_2H_5)_3\\(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP + H_3N = (C_2H_5)_3P + \left.\begin{matrix}(CS)''\\(C_6H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

Bei der Behandlung des Chlorids mit Kalilauge werden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet; die sich ausscheidenden Krystalle sind jedoch *Diphenylsulphocarbamid* :

$$2\left(\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NP\right)+4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

$$=\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S+\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O+2\,[(C_2H_5)_3P]+\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Versetzt man eine ätherische Lösung des Harnstoffkörpers mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoffs, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen tief roth; beim Erkalten schiefsen die schönen rubinrothen Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3P$, CS_2 an, welche ich in einem früheren Paragraphen dieser Abhandlung erwähnt habe. Aus der Mutterlauge der Krystalle scheidet sich nach dem Verdampfen des Aethers das Schwefelcyanphenyl in Oeltropfen ab. Schon beim Aufbewahren, selbst im reinen Zustande, erleidet der Harnstoffkörper eine allmälige Veränderung. Läfst man die Krystalle eine Zeit lang unter einer lufterfüllten Glocke liegen, so werden sie matt und endlich klebrig und nehmen einen sehr characteristischen, äufserst unangenehmen, an Blausäure erinnernden Geruch an, während an den Wänden der Glocke ein Anflug weifser Krystallnadeln sichtbar wird, welche sich ohne Schwierigkeit als Triäthylphosphinsulfid erkennen lassen. Erwärmt man die Harnstoffkrystalle, so schmelzen sie bei 57°,5 zu einem gelben Liquidum, welches, offenbar in Folge beginnender Zersetzung, nur langsam und unvollkommen wieder erstarrt. Bei 100° treten diese Erscheinungen entschiedener hervor und namentlich macht sich der riechende Körper bemerklich. Der eigenthümliche Geruch wird ebenfalls beim Verdampfen der ätherischen Mutterlaugen des Harnstoffkörpers in auffallender Weise wahrgenommen. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, der Verbindung, welcher dieser Geruch an-

gehört, habhaft zu werden. Die ätherischen Mutterlaugen hinterlassen nach dem Verdampfen des Aethers einen braunen Syrup, aus welchem sich nach einiger Zeit grofse Krystalle von Triäthylphosphinsulfid absetzen. Der Destillation unterworfen liefert dieser Syrup, neben anderen Producten, noch eine weitere Menge der krystallisirten Schwefelverbindung. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man die Krystalle des Harnstoffkörpers in geschlossener Röhre einer Temperatur von 150 bis 160° aussetzt. Die braun gewordene Masse erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch, allein die Krystalle sind nicht mehr die ursprünglichen, sondern Krystalle von Triäthylphosphinsulfid, welche eine andere flüssige Verbindung durchsetzen. Die Erforschung dieser Reaction ist bis jetzt unvollendet geblieben. Die Natur der Endproducte derselben läfst sich jedoch einigermafsen aus den Resultaten erschliefsen, welche bei Einwirkung des Triäthylphosphins auf das *Schwefelcyanäthyl* und *Schwefelcyanäthylen* erhalten wurden und deren Betrachtung ein späterer Paragraph dieser Abhandlung gewidmet ist.

Einwirkung des Schwefelcyanallyls auf das Triäthylphosphin.

Die Idee lag nahe, zur Verallgemeinerung des im vorhergehenden Paragraphen Festgestellten, das Verhalten der Phosphorbase zum Senföl zu prüfen. Beide Körper reagiren mit aufserordentlicher Heftigkeit auf einander; die Mischung wird braun, erstarrt aber weder beim Erkalten noch beim Reiben. Erst nach mehreren Tagen erscheinen in dem Syrup braungefärbte Krystalle, die sich schwer reinigen lassen. Die Reindarstellung der Verbindung gelingt aber ohne die geringste Schwierigkeit, wenn man die Reaction in Aether vornimmt. Man erhält auf diese Weise sogleich eine Krystallmasse, welche nur noch mit kaltem Aether gewaschen und

dann noch einmal aus siedendem Aether umkrystallisirt zu werden braucht.

0,3623 Grm. der im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,7368 Grm. Kohlensäure und 0,3040 Grm. Wasser.

Der Formel

$$C_{10}H_{20}NPS = \left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_3H_5)\end{matrix}\right\} NP$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	55,30	55,46
H_{20}	20	9,21	9,32
N	14	6,45	—
P	31	14,29	—
S	32	14,75	—
	217	100,00.	

Die Allylverbindung verhält sich in jeder Beziehung wie der entsprechende Phenylkörper. Sie schmilzt bei 68° und erstarrt bei 61°. Bei höherer Temperatur zerlegt sie sich genau wie der Phenylkörper; auch hier wird ein eigenthümlicher, wo möglich noch widerwärtigerer Geruch bemerklich, während sich Krystalle der Schwefelverbindung des Triäthylphosphins in reichlicher Menge ausscheiden.

Bemerkenswerth ist die aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit der Allylverbindung. Man erhält ohne Schwierigkeit halbzöllige, nach allen Richtungen vollendet ausgebildete, farblos-durchsichtige Krystalle. Ich erinnere mich kaum einer organischen Verbindung, welche so leicht krystallisirt. Die Krystalle sind, wie aus den Messungen Quintino Sella's hervorgeht, mit denen des Phenylkörpers isomorph*). Sella giebt mir über diese Verbindung folgende Notizen.

*) Beide Körper sind ferner isomorph mit dem Thiosinamin (dem Sulfallylharnstoff)

$$\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C_3H_5)H \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

dessen Krystallform von Schabus bestimmt worden ist.

„**Monoklines System** :

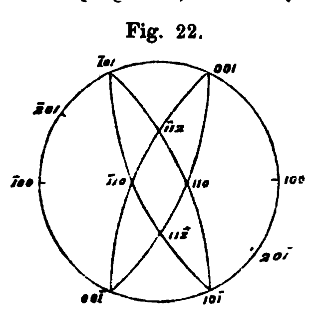
100, 101 = 35°42′; 001, 101 = 29°3′; 010, 111 = 39°22′.

Beobachtete Formen :

100, 001, 110, $\bar{1}01$, $\bar{2}01$, $\bar{1}12$ (Fig. 22).

Winkel		berechnet	beobachtet
100, 001	=	64° 45′	64° 45′
100, 110	=	66 14	66 14
100, $\bar{1}01$	=	114 9	114 9
100, $\bar{2}01$	=	143 51	143 54
100, $\bar{1}12$	=	89 32	89 13
001, 110	=	80 15	80 10
001, $\bar{1}01$	=	49 24	49 25
001, $\bar{2}01$	=	79 6	79 7
001, $\bar{1}12$	=	51 8	51 17
110, $\bar{1}10$	=	47 33	47 31
110, $\bar{1}01$	=	99 30	99 30
110, $\bar{2}01$	=	109 0	108 54
110, $\bar{1}12$	=	48 23	48 41
110, $11\bar{2}$	=	48 37	48 34
$\bar{1}01$, $\bar{2}01$	=	29 41	29 38
$\bar{1}01$, $\bar{1}12$	=	51 7	51 2
$\bar{2}01$, $\bar{1}12$	=	66 20	67 5
$\bar{1}12$, $11\bar{2}$	=	87 31	87 55

Fig. 22.



Nach Naumann :

$a : b : c = 0{,}8321 : 1 : 0{,}3984;\ \gamma = 64°45'$.

Beobachtete Formen :

$\infty P \infty$; $0P$; ∞P, $P \infty$; $2P \infty$; $\frac{1}{2}P$.

Nach Weifs :

$a : b : c = 1 : 0{,}3984 : 0{,}8321;\ aoc = 115°15'$.

Beobachtete Formen :

$a:\infty b:\infty c$; $\infty a:\infty b:c$; $a:b:\infty c$; $-a:\infty b:c$; $-\frac{1}{2}a:\infty b:c$; $-a:b:\frac{1}{2}c$.

Nach Levy :

MM = 47°33′; MP = 99°45′; $b : h = 1 : 0{,}7730$.

Beobachtete Formen :

h', P, M, a', $a^{\frac{1}{2}}$, b'.

Beobachtete Combinationen :

001, 100, 110 (Fig. 23).
001, $\bar{1}01$, 110 (Fig. 24).
100, 001, $\bar{1}01$, 110 (Fig. 25).
100, 001, $\bar{1}01$, 110; $\bar{1}12$ (Fig. 26).
100, 001, $\bar{1}01$, 110, $\bar{2}01$, $\bar{1}12$ (Fig. 27).

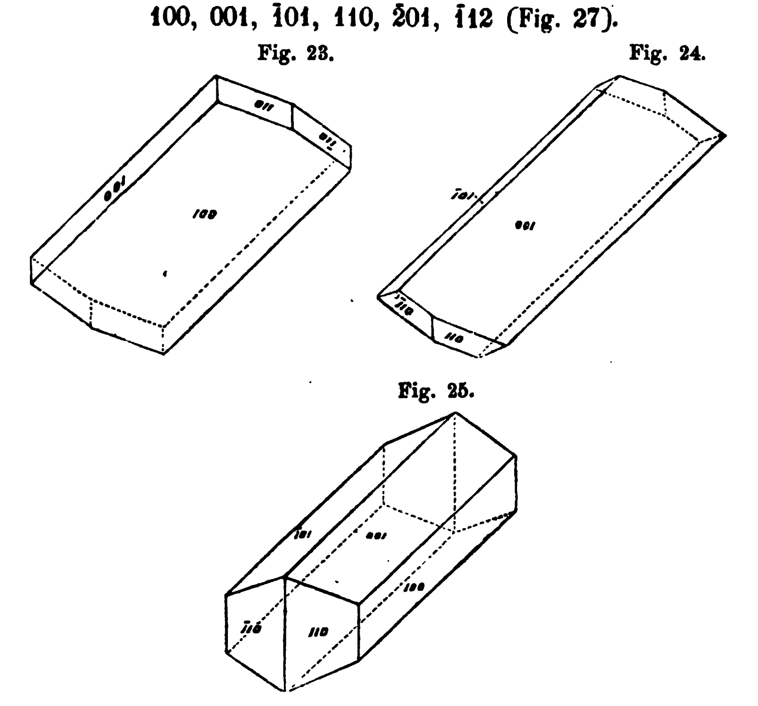


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

Manchmal besitzen die Krystalle trimetrischen Habitus wie in Fig. 25, manchmal sind sie parallel zur Fläche 001 abgeplattet und beträchtlich verlängert nach [010], Fig. 23 und 24. Die Flächen $\bar{1}12$ sind abgerundet und können nicht genau gemessen werden, doch ist es möglich ihre Zonen zu bestimmen : einige dieser Flächen fehlen manchmal, viele

Krystalle besitzen nur zwei derselben ausgebildet (Fig. 27). Die Spaltbarkeit ist nach 100 und 001 leicht und vollständig.

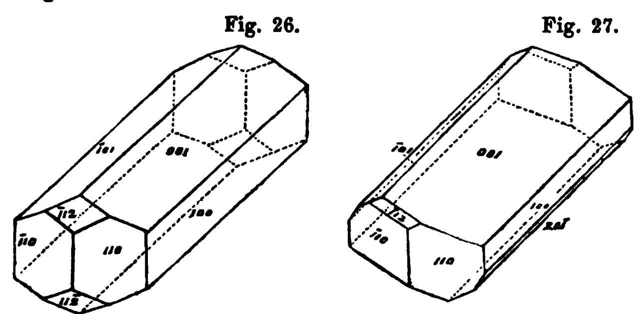


Fig. 26. Fig. 27.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, das ist in 010. Die Mittellinie steht fast senkrecht auf $\bar{1}01$. Ein Ringsystem beobachtet man durch die Flächen 100 und $20\bar{1}$; ein anderes sieht man durch 001. Der scheinbare Winkel der optischen Axen ist etwa 38°, wenn man das erste Ringsystem durch 100, und etwa 68½°, wenn man dieses System durch $20\bar{1}$ beobachtet. Der mittlere Brechungscoëfficient, d. h. der, welcher einem parallel zu [010] schwingenden Strahle entspricht, ist $\beta = 1{,}657$. Folglich ist der innere Winkel der optischen Axen etwa 72½°.

Härte geringer als die des Gypses."

Platinsalz. — Ich habe mich begnügt, die Formel durch die Analyse eines Platinsalzes festzustellen. Die Allylverbindung löst sich mit Leichtigkeit in Chlorwasserstoffsäure, und Platinchlorid erzeugt in dieser Lösung einen hellgelben, schuppigen, seideglänzenden Niederschlag, welcher in siedendem Wasser zu einem gelben Oele schmilzt.

0,5605 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1282 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_{10}H_{21}NPSPtCl_3 = \left(\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ H(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_3H_5)\end{matrix}\right\} NP\right)Cl,\ PtCl_2$$

verlangt :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Harnstoffkörper	217	51,28	—
1 „	Wasserstoff	1	0,23	—
1 „	Platin	98,7	23,32	22,87
3 „	Chlor	106,5	25,17	—
1 Aeq.	Platinsalz	423,2	100,00.	

Die in dem Vorstehenden beschriebene Allylbase hat die Zusammensetzung des Triäthylallylphosphoniumsulphocyanats.

$$\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_3H_5)\end{matrix}\right\} NP = \left.\begin{matrix}CN \\ [(C_2H_5)_3(C_3H_5)P]\end{matrix}\right\} S.$$

Ich war begierig, letztere Verbindung mit der Allylbase zu vergleichen. Jodallyl wirkt mit der gröfsten Energie auf Triäthylphosphin ein. Das feste Product der Reaction liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol prachtvolle Nadeln von Triäthylallylphosphoniumjodid.

0,6740 Grm. Jodid, im leeren Raum getrocknet, gaben 0,5535 Grm. Jodsilber = 44,38 pC. Jod.

Die Formel

$$[(C_2H_5)_3(C_3H_5)P]J$$

verlangt 44,40 pC. Jod.

Behandlung des Jodids mit Chlorsilber und Silberoxyd liefern das entsprechende Chlorid und Hydrat. Ersteres giebt mit Platinchlorid ein leicht krystallisirbares octaëdrisches Platinsalz.

Das Triäthylallylphosphoniumhydrat liefert mit Schwefelcyansäure ein schwierig krystallisirbares, in Wasser äufserst

lösliches Salz, welches, wie sich erwarten liefs, von der isomeren Allylbase vollkommen verschieden ist.

Verhalten des Triäthylphosphins gegen die Schwefelcyansäureverbindungen des Aethyls und des Aethylens.

Ich habe vergeblich versucht, durch die Einwirkung des Triäthylphosphins auf die *Schwefelcyanverbindungen* des *Methyls*, des *Aethyls* und des *Amyls*, den Phenyl- und Allylkörpern analoge gemischte Harnstoffe zu erhalten. Es läfst sich nicht verkennen, dafs diese Körper selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf das Triäthylphosphin reagiren; bei dem Schwefelcyanmethyl ist die Einwirkung sogar äufserst lebhaft, allein ich vermochte keine bestimmten Verbindungen zu isoliren. Schwefelcyanäthyl blieb Monate lang mit Triäthylphosphin in Berührung, ohne dafs sich etwas Krystallinisches abgesetzt hätte. Die Nichtbildung dieser Harnstoffe kann indefs auch kaum befremden, wenn man bedenkt, in wie vielen Beziehungen und namentlich dem Ammoniak gegenüber sich die Schwefelcyanverbindungen des Aethyls und seiner Homologen von denen des Allyls und Phenyls verschieden verhalten.

Wird eine Mischung von Triäthylphosphin mit einem der genannten Sulfocyanate in geschlossener Röhre einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so setzen sich reichliche Krystallisationen von Triäthylphosphinsulfid aus den Flüssigkeiten ab. Diese Krystalle sind von einer braunen zähen Substanz eingeschlossen, welche in Wasser theilweise, in Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich ist. Um die complementären Producte dieser Reaction zu entwirren, wurde die halbkrystallinische Masse, welche bei der Einwirkung des Schwefelcyanäthyls entstanden war, mit Aether geschüttelt um den Schwefelkörper zu entfernen, mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand in Wasser gelöst, wodurch eine beträchtliche Menge

der verunreinigenden braunen Substanz entfernt wurde. Die filtrirte Lösung gab mit Goldchlorid einen mifsfarbig-gelben Niederschlag, welcher nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, nochmaligem Fällen mit Goldchlorid u. s. w. endlich die Charactere des reinen Goldsalzes des Teträthylphosphoniums annahm.

0,2240 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,0910 Grm. = 40,62 pC. Gold.

Die Formel

$$[(C_2H_5)_4P]Cl,\ AuCl_3$$

verlangt 40,53 pC. Gold.

Das aus dem Goldsalze dargestellte Chlorid gab mit Platinchlorid die schönen Octaëder des Teträthylphosphoniumplatinsalzes.

0,6300 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1784 Grm. = 28,31 pC. Platin.

Die Formel

$$[(C_2H_5)_4P]Cl,\ PtCl_2$$

verlangt 28,02 pC. Platin.

Die Einwirkung des Schwefelcyanäthyls auf das Triäthylphosphin läfst sich demnach durch folgende Gleichung darstellen :

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + 2[(C_2H_5)_3P] + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3PS + \left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_4P]\\H\end{matrix}\right\}O + HCN.$$

Ich bin nicht im Stande gewesen, die Cyanwasserstoffsäure, welche in dieser Gleichung figurirt, direct nachzuweisen ; allein sie läfst sich unzweideutig in ihren Zersetzungsproducten erkennen. Die braune Substanz, welche das Triäthylphosphinsulfid und das Teträthylphosphoniumhydrat begleitet, ist reich an Stickstoff; einige Zeit mit Chlorwasserstoffsäure gekocht liefert sie beträchtliche Mengen von Chlorammonium. Es war in der That die Gegenwart des Ammoniaks unter den Reactionsproducten, welche mich nöthigte, das Teträthylphosphonium zuerst als Goldsalz niederzuschlagen.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Schwefelcyanäthylens gegen das Triäthylphosphin geprüft. Die Reaction vollendet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gieſst man Triäthylphosphin in eine concentrirte alkoholische Lösung von Schwefelcyanäthylen, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einer blendend-weiſsen Krystallmasse von Triäthylphosphinsulfid. Es verdient bemerkt zu werden, daſs die Umsetzung in gleicher Weise in wasserfreiem Aether vor sich geht. Die Einwirkung des Schwefelcyanäthylens auf das Triäthylphosphin ist der des Schwefelcyanäthyls vollkommen analog. Statt des Tetrāthylphosphoniumsalzes liefert das Schwefelcyanäthylen das Cyanid eines zweiatomigen Metalles, des Aethylenhexäthyldiphosphoniums.

$$\left.\begin{matrix}(CN)_2\\(C_2H_4)''\end{matrix}\right\}S_2 + 4[(C_2H_5)_3P] = 2(C_2H_5)_3PS + \left((C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right.\right)''(CN)_2$$

Schwefel-cyanäthylen — Triäthyl-phosphin — Triäthyl-phosphinsulfid — Aethylenhexäthyldiphosphoniumcyanid.

Da die Reaction in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur verlauft, so wird die Cyanwasserstoffsäure nicht verändert und läſst sich daher ohne Schwierigkeit durch die gewöhnlichen Reagentien erkennen. Das Diphosphonium, welches sich gleichzeitig bildet, wird ganz ähnlich wie das in der vorher besprochenen Reaction gebildete Tetrāthylphosphonium fixirt. Das Product der Reaction, durch Abdampfen und schlieſsliche Behandlung mit Aether so weit als möglich von dem Schwefelkörper befreit, liefert mit Platinchlorid ein miſsfarbiges Platinsalz, welches sich durch mehrfach wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff und erneute Fällung mit Platinchlorid reinigen läſst.

0,2745 Grm. des Salzes gaben 0,0804 Grm. = 29,29 pC. Platin.

Die Formel

$$\left((C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right.\right)''Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

verlangt 29,27 pC. Platin. Da ich in einer der folgenden

Abtheilungen dieser Arbeit über die Diphosphoniumverbindungen ausführlich zu berichten gedenke, so will ich diese Reaction hier nicht weiter verfolgen.

Am Schlusse dieses Paragraphen mögen noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Schwefelcyantriäthylphosphoniums unter dem Einflusse der Wärme Platz finden. Man erhält dieses Salz leicht durch Auflösen von Triäthylphosphin in Schwefelcyansäure. Der Destillation unterworfen verflüchtigt es sich theilweise ohne Zersetzung, die gröfsere Menge aber zerlegt sich; unter den Destillationsproducten treten die Schwefel- und die Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins mit freiem Schwefelkohlenstoff gemischt auf, während eine braune, nicht scharf characterisirte Substanz in der Retorte bleibt, welche bei der Behandlung mit Alkalien beträchtliche Mengen von Ammoniak liefert. Ich habe die Umsetzung nicht im Detail verfolgt, allein es erhellt, dafs eines der directen Zersetzungsproducte Schwefelcyanammonium ist, dessen weitere Spaltung das Auftreten sowohl des Schwefelkohlenstoffs als auch der übrigen Producte erklärt. Der Rückstand mufs natürlich die mannichfaltigen Verbindungen enthalten, welche sich bei der Einwirkung der Wärme auf das Schwefelcyanammonium bilden.

Verhalten der Arsine und Stibine gegen die Schwefelcyanverbindungen des Phenyls und Allyls.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die gemischten Stickstoff-Phosphor-Harnstoffe bilden, veranlafste mich, die Darstellung analoger Verbindungen mit Arsen oder Antimon an der Stelle des Phosphors zu versuchen. Ich habe daher sowohl das Schwefelcyanphenyl, als auch das Senföl nach einander mit Triäthylarsin und Triäthylstibin behandelt, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in geschlossener Röhre bei allmälig steigenden Temperaturen. Allein keiner dieser

Versuche hat zu einem Resultate geführt. Die Arsine und Stibine weichen in ihrem Verhalten schon zu weit vom Ammoniak ab. Die Unfähigkeit dieser Körper, mit den Säuren salzartige Verbindungen einzugehen, machte die Bildung von Harnstoffen aus denselben schon an sich ziemlich unwahrscheinlich. Als ich Mischungen von Triäthylarsin einerseits mit Schwefelcyanphenyl, andererseits mit Schwefelcyanallyl einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, fand ich die Flüssigkeit in beiden Fällen von einer geringen Menge schöner nadelförmiger Krystalle durchsetzt. Die Krystalle aus beiden Mischungen waren dieselben und liefsen sich ohne Schwierigkeit mit den weifsen Nadeln identificiren, welche aus dem Triäthylarsin bei der Aufbewahrung in lufterfüllten Gefäfsen entstehen.

Verhalten des Triäthylphosphins gegen Cyansäureverbindungen.

Die Bildung der geschwefelten Phosphor-Stickstoff-Harnstoffe, welche im Vorhergehenden erwähnt wurden, veranlafste mich, zu versuchen, ob sich auch die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugen liefsen.

Vermischt man *cyansaures Phenyl* mit der Phosphorbase, so läfst die beträchtliche Wärmeentwickelung eine chemische Reaction nicht verkennen. Beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einer Masse glänzender Krystalle, welche in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Aether und selbst in siedendem Weingeist schwerlöslich sind. Durch Umkrystallisiren aus letzterem wird der neue Körper leicht rein erhalten. Die weitere Untersuchung zeigte, dafs die erhaltenen Krystalle keineswegs der gesuchte Harnstoffkörper waren. Bei der Analyse, die ich gelegentlich einer anderen Untersuchung mittheilen werde, ergab sich, dafs die Krystalle noch genau die Zusammensetzung des cyansauren Phenyls besafsen, mit einem Worte,

dafs sie das cyanursaure Phenyl darstellten. Das Triäthylphosphin bewirkt hier also ganz einfach eine moleculare Umbildung des cyansauren Phenyls. Das Eigenthümliche dieser Reaction läfst sich am schönsten erkennen, wenn man einen mit Triäthylphosphin befeuchteten Glasstab in eine gröfsere Menge cyansauren Phenyls eintaucht. Sogleich erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse der Cyanursäureverbindung.

Bei der Einwirkung der Phosphorbase auf das *cyansaure Aethyl* wurden analoge Erscheinungen beobachtet. Beide Körper lassen sich ohne Wärmeentwickelung in Berührung bringen, die Mischung erstarrt auch nicht, allein man erkennt die allmälige Umbildung an der Verminderung des durchdringenden Geruches, welcher das cyansaure Aethyl characterisirt. Vermischt man, sobald der Geruch verschwunden ist, die Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche die unveränderte Phosphorbase hinwegnimmt, so erstarrt das oben aufschwimmende Oel bald zu einer festen Krystallmasse. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt zeigen diese Krystalle sämmtliche Eigenschaften des cyanursauren Aethyls.

Leitet man einen Strom cyansauren Gases durch Triäthylphosphin, so verschwindet der Geruch der Cyansäure, die Phosphorbase trübt sich und liefert einen weifsen Absatz von Cyanursäure. — Ich habe mich bei dieser Gelegenheit davon überzeugt, dafs Cyansäuregas und Phosphorwasserstoff wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken.

Die eigenthümliche Wirkung, welche die Phosphorbase auf die Cyansäureverbindungen übt, dehnt sich nicht auf die Cyanverbindungen aus. *Cyanmethyl* (Acetonitril) und *Cyanphenyl* (Benzonitril) lassen sich Tage lang mit der Phosphorbase bei von 100 bis zu 150° steigenden Temperaturen erhalten, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Die Idee lag

nahe, unter diesen Bedingungen die Bildung von Cyanäthin und einer entsprechenden Phenylverbindung zu erwarten.

Versuche in der Methylreihe.

Die in den vorstehenden Paragraphen besprochenen Verhältnisse sind sämmtlich durch das Studium des Triäthylphosphins festgestellt worden. Ich habe nur ausnahmsweise in der Methylreihe gearbeitet. Das Trimethylphosphin ist seiner Flüchtigkeit halber weniger leicht darzustellen als die entsprechende Aethylverbindung, nametlich aber weniger leicht aufzubewahren. Dieser Körper oxydirt sich mit solcher Schnelligkeit, dafs er bei der Manipulation unter den Händen verschwindet. Endlich ist sein Geruch auf die Dauer geradezu unerträglich.

Gleichwohl habe ich ein paar Versuche mit diesem Körper angestellt, welche schliefslich kurze Erwähnung finden mögen. In keinem dieser Versuche hat sich die Analogie des Trimethylphosphins mit der entsprechenden Methylverbindung verläugnet.

Das *Trimethylphosphinoxyd* bildet mit *Jodzink*, mit *Platinchlorid* und mit *Goldchlorid* Verbindungen, welche den entsprechenden Gliedern der Aethylreihe in jeder Beziehung ähnlich sind.

Bringt man Trimethylphosphin als solches, oder in Alkohol oder Aether gelöst, mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so wiederholen sich die Erscheinungen, welche ich bei Beschreibung des Verhaltens der Aethylbase ausführlich erwähnt habe. Die rothen Krystalle, welche sich bilden, sind etwas blasser, im Allgemeinen löslicher, weit flüchtiger und veränderlicher. Die Schwefelkohlenstoffverbindung der Methylbase steht ihren Eigenschaften nach zu der entsprechenden Aethylverbindung in demselben Verhältnifs, wie die Sulfide der beiden Reihen zu einander.

0,2586 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,3030 Grm. Kohlensäure und 0,1415 Grm. Wasser.

Der Formel

$$C_4H_9PS_2 = (CH_3)_3P, CS_2$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
C_4	48	31,58	31,95
H_9	9	5,92	6,08
P	31	20,39	—
S_2	64	42,11	—
	152	100,00.	

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher die Schwefelkohlenstoffverbindung der Methylreihe in Trimethylphosphinsulfid übergeht. Als man eine warme ätherische Lösung der rothen Krystalle in einem hohen offenen Cylinder hingestellt hatte, in der Hoffnung, dafs sich ähnliche Krystalle wie bei der entsprechenden Aethylverbindung bilden würden, fand sich's, dafs die Flüssigkeit am nächsten Morgen farblos geworden war und beim freiwilligen Verdampfen des Aethers die schönen Krystalle des Sulfids zurückliefs.

Auch gegen Schwefelcyanphenyl und Senföl verhält sich das Trimethylphosphin wie die äthylirte Phosphorbase. Die Einwirkung ist wo möglich noch heftiger.

Der Harnstoffkörper, welcher sich aus dem Schwefelcyanphenyl bildet, scheint nicht zu krystallisiren, wenigstens habe ich ihn nicht in Krystallen erhalten können. Direct dargestellt oder aus einem krystallisirten Salze abgeschieden, bildet er ein schwach gefärbtes Oel, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leichtlöslich in Alkohol. Versetzt man die ölartige Verbindung, welche sich beim directen Zusammenbringen von Trimethylphosphin mit Schwefelcyanphenyl bildet, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so erstarrt das Oel allmälig zu einer schwefelgelben, aus haarartig ver-

filzten Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche sich aus Wasser und aus Alkohol umkrystallisiren läfst. Eine Chlorbestimmung in diesen Krystallen stellt die Zusammensetzung des methylirten Harnstoffkörpers fest.

0,2718 Grm. gaben 0,1540 Grm. Chlorsilber.

Der Formel

$$C_{10}H_{15}NPSCl = \left(H\left\{\begin{matrix}(CS)'' \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP\right)Cl$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Harnstoffkörper	211	85,25	—
1 „ Wasserstoff	1	0,41	—
1 „ Chlor	35,5	14,34	14,02
1 Aeq. Chlorid	247,5	100,00.	

Die braune Flüssigkeit, welche sich unter Wärmeentwickelung beim Zusammengiefsen von Trimethylphosphin und Sulfocyanallyl bildet, setzt langsam durchsichtige, wohlausgebildete Prismen ab, deren Habitus mit den Krystallen der entsprechenden Aethylverbindung viel Aehnlichkeit hat. Diese Krystalle sind nicht analysirt worden, allein es läfst sich nicht bezweifeln, dafs sie den Harnstoffkörper der Allylreihe

$$C_7H_{14}NPS = \left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)(C_3H_5)\end{matrix}\right\}NP$$

darstellen.

Phosphorwasserstoff übt weder auf Schwefelcyanphenyl noch auf Senföl irgend welche Einwirkung.

Schliefslich danke ich meinen Assistenten, den Herren Dr. A. Leibius und Dr. M. Holzmann, für die Beihülfe, welche sie mir bei einigen der beschriebenen Versuche geleistet haben.

Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper;

von *J. S. Stas.*

Stas hat die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, welche ihn viele Jahre lang beschäftigt haben, und deren Endzweck ist, zu entscheiden, ob zwischen den Atomgewichten der unzerlegbaren Körper wirklich einfache Verhältnisse statt haben. Wir geben von der Abhandlung, welche Stas veröffentlicht hat*), hier eine Anzeige des Inhalts, die erlangten Zahlenresultate auszugsweise, und das Wesentliche der von Stas hervorgehobenen Schlufsfolgerungen.

Stas bespricht zuerst die eigentliche Aufgabe seiner Versuche : wie der Prout'sche Satz, die Atomgewichte aller s. g. chemischen Elemente seien Multipla nach ganzen Zahlen von dem Atomgewicht des Wasserstoffs, später dahin Abänderung fand, dafs man als Gewichtseinheit, von welcher die anderen Atomgewichte einfache Multipla seien, nicht mehr das ganze Atomgewicht des Wasserstoffs, sondern die Hälfte und dann selbst das Viertel desselben annahm; wie eine Prüfung, ob solche einfache Verhältnisse zwischen den Atomgewichten der Elemente wirklich statt haben, angemessen erschien, und dafs ihm die Resultate der hier zu besprechenden Versuche die Ueberzeugung gegeben haben, der Prout-sche Satz, auch mit den später an ihm angebrachten Abänderungen, sei eine irrige Hypothese, d. h. die Atomgewichte der s. g. Elemente seien *nicht* Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Gewichtseinheit.

---

*) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques (Extrait des Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2. série, tome X, numéro 8); Bruxelles 1860.

Die Untersuchungen, welche Stas ausgeführt hat, erstreckten sich auf die Bestimmung der Atomgewichte einer gröfseren Zahl s. g. chemischer Elemente; die jetzt vorliegende Abhandlung enthält das, was er bezüglich des Stickstoffs, Chlors, Schwefels, Kaliums, Natriums, Blei's und Silbers gefunden, und in welchem Verhältnifs die Atomgewichte dieser Körper zu dem des Sauerstoffs stehen. Die hier beschriebenen Versuche betreffen die Synthese des Chlorsilbers, des Schwefelsilbers und des salpeters. Silbers, des salpeters. und des schwefels. Blei's, die Analyse des chlors. Kali's und des schwefels. Silbers, und Versuche über die Ausfällung bekannter Mengen Silber mittelst Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium und bekannter Mengen salpeters. Silbers mittelst Chlorkalium und Chlorammonium.

Bezüglich der ins Einzelne gehenden Mittheilungen, welche Stas über die für die Wägungen angewendeten Wagen und Methoden macht, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Ebenso bezüglich dessen, was Stas über die bei den Versuchen gebrauchten Gefäfse mittheilt; wir heben hier nur hervor, dafs wo irgend möglich Gefäfse aus Platin angewendet wurden, und dafs nach Stas' Versuchen jede Glassorte, wenn lange in einer Alkohol- oder Gasflamme erhitzt, stetig wenn auch nur langsam an Gewicht abnimmt, während bei dem Erhitzen des Glases bis zur Erweichung desselben es sein Gewicht unverändert behält, wenn man es vor der Flammeneinwirkung geschützt mittelst Kohlen, oder vollständig mit reiner Magnesia umgeben erhitzt. Auch darauf, welche sorgfältigsten Vorsichtsmafsregeln für die Reindarstellung der bei den Versuchen verwendeten Substanzen und Agentien beachtet wurden, können wir hier nicht ins Einzelne eingehen; jedesmal aber wurde mit Substanzen gearbeitet, welche in verschiedener Weise gereinigt oder erhalten waren *).

*) Besonders eingehend verbreitet sich Stas über die Darstellung



Die *Synthese des Chlorsilbers* führte **Stas** aus *1*) durch die Einwirkung von Chlorgas auf Silber bei Dunkelrothglühhitze (Versuch I bis III; das entstandene Chlorsilber war von einer sehr geringen Menge Chlorgas, welches es im geschmolzenen Zustande absorbiren kann, durch Ueberleiten

---

von reinem Silber. Durch die Reduction von Chlorsilber nach den gewöhnlichen Methoden erhaltenes Silber enthält stets Spuren von Kupfer und Eisen, wenn man das reducirte Metall nicht nochmals in Salpetersäure löst, die mit dem 20- bis 30fachen Gewicht Wasser verdünnte Lösung zu Salzsäure gieſst, den entstandenen Niederschlag mit der Flüssigkeit stark schüttelt, dieses Chlorsilber wieder reducirt, und diese Operationen noch 2- bis 3mal wiederholt. Kupfer- und eisenfreies Chlorsilber kann man in Einer Operation in der Art erhalten, daſs man die mit dem 30fachen Gewicht Wasser verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber in schwach-überschüssige Salzsäure gieſst, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auswascht, und das nach vorgängigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur fein gepulverte Chlorsilber mit Königswasser digerirt. — Nach **Gay-Lussac's** Verfahren (mittelst eines Gemenges von Kreide und Kohle) aus reinem Chlorsilber reducirtes Silber enthält stets Silicium (bis zu $\frac{18}{100000}$) und Eisen. Reines Silber wird erhalten durch Mengen des wie oben angegeben dargestellten Chlorsilbers mit einem gleichen Gewichte reinen getrockneten, mit $^1/_{10}$ reinem salpetersaurem Kali versetzten kohlensauren Natrons und Erhitzen in einem unglasirten Porcellantiegel. Reines Silber wird auch erhalten nach einem von **Liebig** angegebenen Verfahren: Reduction einer concentrirten ammoniakalischen Lösung von reinem salpetersaurem Silber, nach vorgängigem Zusatz von reinem Kali bis zur Fällung von Knallsilber, mittelst reinen Milchzuckers in der Kälte; enthält die Lösung mehr als 10 pC. salpeters. Silber, so wandelt sich der entstehende violettliche Niederschlag nicht zu einem Silberspiegel um; dieser Niederschlag kann nach vorgängigem Waschen mit Wasser durch Digeriren mit Ammoniakflüssigkeit von einem etwaigen Kupfergehalt befreit werden, er behält beim Trocknen die violettliche Farbe, nimmt aber bei 300 bis 350° unter Erglühen die gewöhnliche Farbe des Silbers an. Ganz reines Silber läſst sich nach **Stas** in der Art leicht als solches erkennen, daſs es an der Luft geschmolzen und bis zur Verflüchtigung erhitzt weder an seiner Oberfläche einen Flecken oder Färbung zeigt, noch einen gefärbten Dampf giebt.

von trockener atmosphärischer Luft oder Kohlensäuregas befreit); 2) durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Fällen der Lösung durch an die Oberfläche derselben geleitetes Chlorwasserstoffgas, Eindampfen der Flüssigkeit in demselben Gefäfse und Schmelzen des rückständigen Chlorsilbers in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas, welche dann durch einen Strom trockener Luft ersetzt wurde (Versuch IV u. IV; mit in Rechnung gezogen wurde auch die Menge Chlorsilber, welche dem bei dem Auflösen des Silbers und dem Eindampfen der Flüssigkeit mit übergerissenen Silber entspricht); 3) durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Fällen der Lösung mittelst schwach überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, Auswaschen des Niederschlages, Schmelzen desselben in Chlorwasserstoffgas und Eindampfen aller Flüssigkeiten bei Luftabschlufs, um das mit fortgerissene oder in Lösung gegangene Chlorsilber in Rechnung bringen zu können (Versuch VI); und 4) durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Fällen der Lösung mittelst Chlorammonium, Auswaschen des Niederschlages und Schmelzen des Chlorsilbers in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas (Versuch VII). Es ergaben*) :

I.	91,462	Ag	121,4993	AgCl;	100	Ag	also	132,841	AgCl.
II.	69,8674	„	92,8145	„	„	„	„	132,843	„
III.	101,519	„	134,861	„	„	„	„	132,843	„
IV.	108,549	„	144,207	„	„	„	„	132,849	„
V.	399,651	„	530,920	„	„	„	„	132,846	„
VI.	99,9925	„	132,8382	„	„	„	„	132,848	„
VII.	98,8140	„	130,602	„	„	„	„	132,8417	„

Im Mittel gaben 100 Silber 132,8445 Chlorsilber; Stas ist der Ansicht, dafs, da bei Versuch VI unmöglich ein zu grofses

*) Wir theilen hier nur die als auf den leeren Raum reducirt angegebenen Gewichte mit; alle absoluten Gewichte sind in Grammen ausgedrückt. *D. R.*

Resultat erhalten werden konnte, als definitives Resultat mit gröfster Wahrscheinlichkeit 132,850 gesetzt werden könne.

Die *Synthese des salpetersauren Silbers* wurde unter Beachtung ähnlicher Vorsichtsmafsregeln ausgeführt durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Eindampfen der Lösung unterhalb ihres Siedepunktes in Gefäfsen von böhmischem Glase (Versuche I bis VI) oder Platin (Versuche VII u. VIII) in einem Strome trockener, von organischen Materien befreiter Luft und Erhalten des Rückstandes bei seiner Schmelztemperatur bis zur Annahme eines constanten Gewichtes. Es gaben :

I.	77,2684	Ag	121,675	$AgNO_3$;	100	Ag	also	157,474	$AgNO_3$.
II.	99,9925	„	157,477	„	„	„	„	157,481	„
III.	199,986	„	314,933	„	„	„	„	157,477	„
IV.	299,996	„	472,403	„	„	„	„	157,471	„
V.	300,000	„	472,411	„	„	„	„	157,470	„
VI.	404,997	„	637,713	„	„	„	„	157,463	„
VII.	200,000	„	314,901	„	„	„	„	157,450	„
VIII.	200,000	„	314,938	„	„	„	„	157,469	„

Bei Ausschlufs des Versuches VII, wo die Menge des bei dem Auflösen mit übergerissenen Silbers nicht bestimmt wurde, gaben die Versuche im Mittel für 100 Th. Silber 157,472 salpetersaures Silber.

Für die *Synthese des Schwefelsilbers* wurde das Silber entweder (Versuch I, II u. III) in überschüssigem reinem Schwefeldampf oder (Versuch IV u. V) in reinem trockenem Schwefelwasserstoffgas zum dunkelen Rothglühen erhitzt; in beiden Fällen wurde der überschüssige Schwefel in einem Strome von reinem trockenem Kohlensäuregas verjagt. Es gaben :

I.	59,4225	Ag	68,24823	AgS;	100	Ag	also	114,854	AgS.
II.	104,139	„	119,6078	„	„	„	„	114,853	„
III.	191,9094	„	220,4158	„	„	„	„	114,854	„
IV.	150,000	„	172,2765	„	„	„	„	114,851	„
V.	249,076	„	286,061	„	„	„	„	114,849	„.

Im Mittel gaben 100 Th. Silber 114,8522 Schwefelsilber.

Für die *Versuche über die Ausfällung des Silbers mittelst Chlorkalium* wurde eine abgewogene Menge Silber (Ag) in Salpetersäure von 25° Baumé in einem fest verschlossenen starken Glasgefäfse bei 45 bis 50° gelöst (damit nicht durch das Entweichen von Dämpfen Silber mit fortgerissen werde; wird die angegebene Temperatur nicht überstiegen, so tritt nicht leicht Explosion ein); der dann verdünnten Lösung wurde Chlorkalium in einer gemäfs der Atomgewichts-Annahme Ag : KCl = 108 : 74,5 berechneten Menge (KCl) zugesetzt *), und die Menge des in der Flüssigkeit dann noch gelöst gebliebenen Silbers (X) nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren ermittelt. Wir übergehen die Versuche, bei welchen nicht ganz reines Silber angewendet wurde; für die unten mitzutheilenden Versuche war das Chlorkalium entweder aus sorgfältigst gereinigtem chlorsaurem Kali (Versuch I, II, III, IV, IX und IXa bis IXd) oder aus Kaliumplatinchlorid (V, VI, VII), oder aus salpetersaurem Kali (VIII, X und Xa bis Xd) oder aus Weinsteinsalz (XI) dargestellt. Die Versuche ergaben:

	Ag	KCl	X	100 Silber brauchen
I.	3,03636	2,09450	0,0055	69,105 KCl.
II.	2,88028	1,98685	0,0050	69,099 "
III.	6,49240	4,4786	0,0115	69,107 "
IV.	6,81930	4,7041	0,0121	69,103 "
V.	10,28320	7,09352	0,0185	69,103 "
VI.	12,8847	8,88805	0,0230	69,105 "
VII.	14,00615	9,66160	0,0245	69,104 "

*) Für die weiter folgenden Versuche mit Chlornatrium und Chlorammonium waren die für die Fällungen abgewogenen Quantitäten Chlormetalle die nach den Annahmen Ag : NaCl = 108 : 58,5 und Ag : NH_4Cl = 108 : 53,5 berechneten.

	Ag	KCl	X	100 Silber brauchen
VIII.	14,74373	8,10100	0,0202	69,099 KCl.
IX.	32,40000	22,3500	0,0572	69,1034 „
IX a.	5,98285	4,12706	0,0106	69,104 „
IX b.	4,73338	3,26516	0,0083	69,103 „
IX c.	8,53627	5,88845	0,0149	69,102 „
IX d.	7,49812	5,17232	0,0131	69,104 „
X.	5,55823	3,83415	0,0097	69,104 „
X a.	5,5734	3,84461	0,0099	69,105 „
X b.	6,0792	4,19350	0,0108	69,103 „
X c.	7,51267	5,18237	0,0130	69,101 „
X d.	5,20700	3,59191	0,0092	69,105 „
XI.	10,51995	7,25682	0,0194	69,103 „

Im Mittel brauchen 100 Th. Silber 69,103 Chlorkalium zur Fällung.

Die *Versuche über die Ausfällung des Silbers mittelst Chlornatrium* wurden in ganz entsprechender Weise ausgeführt. Das reine Chlornatrium war entweder dargestellt aus kohlensaurem Natron (Versuch I u. II) oder aus Steinsalz (III, IV u. V) oder aus schwefelsaurem Natron (VI) oder aus weinsaurem Natron (VII) oder aus salpetersaurem Natron (VIII) oder aus Natriumplatinchlorid (IX u. X). Die Versuche ergaben :

	Ag	NaCl	X	100 Ag brauchen
I.	9,01159	4,88128	0,0071	54,2093 NaCl.
II.	9,83595	5,32781	0,0076	54,2088 „
III.	8,13012	4,40382	0,0062	54,2070 „
IV.	7,52704	4,07715	0,0056	54,2070 „
V.	19,5338	10,5808	0,0146	54,2070 „
VI.	12,5446	6,79496	0,0091	54,2060 „
VII.	19,4305	10,5249	0,0145	54,2076 „
VIII.	25,6499	13,8937	0,0194	54,2081 „
IX.	33,59483	18,1972	0,0257	54,2083 „
X.	11,72263	6,3496	0,0091	54,2089 „

Im Mittel der Versuche brauchen 100 Th. Silber 54,2078 Chlornatrium.

In derselben Weise wurden dann auch die *Versuche über die Ausfällung des Silbers mittelst Chlorammonium* angestellt. Das zu den Versuchen verwendete Chlorammonium (welches eine Fehlerquelle leicht dadurch zuläfst, dafs es beim Subli-miren bei starker Hitze, wo etwas Ammoniak zersetzt wird, sich mit etwas überschüssiger Salzsäure beladet) wurde dargestellt aus käuflichem Salmiak (Versuche I bis V u. VIII), durch Behandlung von reinem Chlorcalcium mit reinem Ammoniak und Kohlensäure (Versuche VI, VII u. IX), durch directe Vereinigung von reinem Ammoniak mit reiner Salzsäure (Versuche X bis XIV). Die Versuche ergaben :

	Ag	NH_4Cl	X	100 Silber brauchen
I.	6,85083	3,3911	0,00950	49,568 NH_4Cl.
II.	7,54108	3,73312	0,01290	49,581 „
III.	6,07872	3,00906	0,0090	49,572 „
IV.	10,10093	5,00060	0,01505	49,577 „
V.	12,6098	6,2446	0,01875	49,595 „
VI.	16,3216	8,0827	0,0224	49,588 „
VII.	8,08354	4,00288	0,0119	49,591 „
VIII.	3,88261	1,92278	0,0055	49,593 „
IX.	22,22336	11,0088	0,0300	49,600 „
X.	22,06734	10,92896	0,0280	49,599 „
XI.	24,74991	12,26038	0,0305	49,598 „
XII.	46,1814	22,8769	0,0567	49,597 „
XIII.	48,3908	23,9714	0,0533	49,591 „
XIV.	50,3173	24,9257	0,0551	49,592 „

Stas nimmt das Mittel aus den zehn letzten Versuchen; hiernach brauchen 100 Silber 49,5944 Chlorammonium.

In ganz ähnlicher Weise stellte Stas *Versuche* an *über die Zersetzung des salpetersauren Silbers durch Chlorkalium.* Eine abgewogene Menge salpetersauren Silbers ($AgNO_6$) wurde in wässeriger, mit etwas Salpetersäure versetzter Lösung mit so viel Chlorkalium (KCl) versetzt, als der Atomgewichtsannahme $AgNO_6 : KCl = 170 : 74,5$ entsprach, und

das nach der Zersetzung noch in der Flüssigkeit enthaltene salpetersaure Silber (Y) durch Ermittelung des Silbergehaltes der Flüssigkeit nach Gay-Lussac's Verfahren bestimmt. Die Versuche ergaben :

	$AgNO_3$	KCl	Y	100 $AgNO_3$ brauchen
I.	10,78100	4,72463	0,01323	43,878 KCl.
II.	11,74295	5,74618	0,01400	43,875 „
III.	23,0155	10,0862	0,02709	43,875 „
IV.	34,9614	15,3210	0,04142	43,874 „
V.	10,3110	4,5186	0,00960	43,864 „
VI.	20,4190	8,9483	0,02126	43,869 „
VII.	31,2650	13,7014	0,03685	43,876 „
VIII.	18,2195	7,9844	0,0162	43,884 „
IX.	26,0853	11,4302	0,0223	43,878 „
X.	28,7438	11,59655	0,0256	43,885 „

Im Mittel brauchen 100 Th. salpeters. Silber 43,8758 Chlorkalium.

Ebenso wurden die *Versuche über die Zersetzung des salpetersauren Silbers durch Chlorammonium* angestellt. Die Versuche ergaben :

	$AgNO_3$	NH_4Cl	Y	100 $AgNO_3$ brauchen
I.	14,65317	4,61144	0,00898	31,489 NH_4Cl.
II.	22,1819	6,98077	0,01400	31,490 „
III.	25,1430	7,91217	0,01496	31,487 „
IV.	20,9220	6,5839	0,01280	31,486 „

Im Mittel brauchen 100 Th. salpetersaures Silber 31,488 Chlorammonium.

Ferner stellte Stas *Versuche* an *über die Synthese des salpetersauren Blei's.* Ganz reines Blei wurde in so starker Salpetersäure, als noch auf das Blei einwirkt, gelöst, das hier im Maſse, als es sich bildet, in Form eines krystallinischen Pulvers sich abscheidende salpetersaure Blei durch Abdunsten der Flüssigkeit unterhalb ihres Siedepunktes zur Trockne gebracht und für die Versuche I bis VI in einem trockenen Luftstrom bei 140 bis 160°, für die Versuche VII

bis X im leeren Raume bei 155° getrocknet. Für die Versuche I u. II war das Blei aus reinem kohlensaurem Blei mittelst Cyankalium, für III u. IV aus kohlensaurem Blei mittelst schwarzen Flusses (verkohlten reinen Seignettesalzes), für V u. VI aus Chlorblei mittelst kohlensauren Natrons und Cyankaliums, für VII u. VIII aus kohlensaurem Blei mittelst schwarzen Flusses und für IX u. X aus Chlorblei mittelst kohlensauren Natrons und schwarzen Flusses reducirt. Es gaben:

103,000 Pb	164,778 $PbNO_6$;	100 Pb	also	159,973 $PbNO_6$.
140,6887 „	225,0674 „	„ „	„	159,975 „
110,2672 „	176,408 „	„ „	„	159,982 „
141,9927 „	227,1527 „	„ „	„	159,975 „
148,616 „	237,702 „	„ „	„	159,968 „
124,348 „	198,924 „	„ „	„	159,973 „
100,000 „	159,970 „	„ „	„	159,970 „
200,000 „	319,928 „	„ „	„	159,964 „
250,000 „	399,8975 „	„ „	„	159,959 „
250,000 „	399,914 „	„ „	„	159,965 „

100 Th. Blei geben im Mittel der sechs ersten Versuche 159,974, im Mittel der vier letzten Versuche 159,9645, im Mittel beider Versuchsreihen 159,969 salpetersaures Blei.

Die *Versuche über die Synthese von schwefelsaurem Blei* wurden in der Art ausgeführt, dafs salpetersaures Blei, welches eine bekannte Menge Blei enthielt (von den Versuchen der vorhergehenden Reihe) in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst in einem Platingefäfs mittelst etwas überschüssiger Schwefelsäure zersetzt, die über dem schwefelsauren Blei stehende Flüssigkeit abgezogen, und das Salz einigemale mit Wasser ausgewaschen und dann durch allmäliges Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen getrocknet wurde (Glasgefäfse werden durch gefälltes schwefelsaures Blei schon vor dem vollständigen Entweichen anhängender überschüssiger Schwefelsäure angegriffen); die abgezogene

Flüssigkeit und die Waschflüssigkeiten wurden in einem Platingefäfs bei 100° möglichst eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak versetzt, das schwefelsaure und salpetersaure Ammoniak durch Glühen beseitigt, das ausgewaschene rückständige schwefelsaure Blei nach dem Glühen dem ersterhaltenen zugerechnet. Es gaben :

I.	141,9925	Pb	207,9388	$PbSO_4$;	100 Pb also	146,443	$PbSO_4$.
II.	148,016	„	217,6141	„	„ „ „	146,427	„
III.	100,000	„	146,419	„	„ „ „	146,419	„
IV.	200,000	„	292,864	„	„ „ „	146,432	„
V.	250,000	„	366,0525	„	„ „ „	146,421	„
VI.	250,000	„	366,0575	„	„ „ „	146,423	„

100 Th. Blei geben im Mittel 146,4275 schwefelsaures Blei.

Die *Analyse des chlorsauren Kali's*, d. h. die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes desselben, führte Stas nach zwei Verfahren aus; in einer Reihe von Versuchen (I bis V) wurde das Salz durch Erhitzen, in einer anderen (VI bis VIII) durch die Einwirkung von Salzsäure zersetzt. Wir müssen bezüglich der Vorsichtsmafsregeln, die für die Gewinnung möglichst genauer Resultate und Vermeidung oder Correction aller Fehlerquellen beachtet wurden, auf die Abhandlung selbst verweisen; wir heben nur die von Stas bei diesen Versuchen festgestellte Erfahrung hervor, dafs das chlorsaure Kali ohne irgend einen Sauerstoffverlust geschmolzen und im Schmelzen erhalten werden kann.

	Es verloren				Es geben also 100 $KClO_6$			
I.	69,8730	$KClO_6$	27,3636	O;	39,1620	O u.	60,8380	KCl.
II.	82,1260	„	32,1612	„	39,1605	„ „	60,8395	„
III.	86,5010	„	33,8705	„	39,1560	„ „	60,8440	„
IV.	132,9230	„	52,0430	„	39,1527	„ „	60,8473	„
V.	127,2125	„	49,8102	„	39,1550	„ „	60,8450	„
VI.	59,727	„	23,3830	„	39,150	„ „	60,850	„
VII.	95,7975	„	37,5020	„	39,147	„ „	60,853	„
VIII.	147,318	„	57,6840	„	39,156	„ „	60,844	„

Im Mittel der fünf ersten Versuche geben 100 Th. chlorsaures Kali 60,8428, im Mittel der drei letzten Versuche 60,8490, im Mittel beider Versuchsreihen 60,846 Chlorkalium.

Endlich hat Stas auch noch die *Analyse des schwefelsauren Silbers* in der Art ausgeführt, dafs er dasselbe mittelst Wasserstoff reducirte. Er constatirte bei diesen Versuchen, dafs das schwefelsaure Silber sich, wenn auch erst bei Rothglühhitze, schmelzen läfst, ohne einen merkbaren Gewichtsverlust zu erleiden, vorausgesetzt dafs das Erhitzen bei Abschlufs der in der Luft enthaltenen organischen Staubtheilchen und in einem Platingefäfs geschieht (Glas wird durch schmelzendes schwefelsaures Silber angegriffen). Das schwefelsaure Silber war für die Versuche I u. II durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf salpetersaures Silber, für die Versuche III u. IV durch directe Behandlung des Silbers mit Schwefelsäure, für die Versuche V u. VI durch Umkrystallisiren des in der letztangegebenen Weise erhaltenen Salzes aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser dargestellt. Es gaben :

I.	72,187	$AgSO_4$	49,919	Ag;	100	$AgSO_4$	also	69,200 Ag.
II.	60,251	„	41,692	„	„	„	„	69,197 „
III.	81,023	„	56,071	„	„	„	„	69,204 „
IV.	83,115	„	57,523	„	„	„	„	69,209 „
V.	55,716	„	38,5595	„	„	„	„	69,207 „
VI.	63,922	„	44,2355	„	„	„	„	69,202 „

Im Mittel geben 100 Th. schwefelsaures Silber 69,203 Silber.

Nach der Hypothese, dafs die Atomgewichte der einfachen Körper einfache Multipla derselben Einheit seien und unter Annahme des halben Atomgewichts des Wasserstoffs als dieser Einheit wäre :

$$Cl = 35{,}5; \quad N = 14{,}0; \quad S = 16{,}0;$$
$$Ag = 108{,}0; \quad K = 39{,}0; \quad Na = 23{,}0; \quad Pb = 103{,}5,$$

und die diesen Zahlen entsprechenden Atomgewichtsverhältnisse sind in dem Folgenden als „berechnete" angeführt und mit den im Minimum und im Maximum wie auch im Mittel gefunden verglichen. Es ist das Atomgewichtsverhältnifs

	gefunden	berechnet
zwischen Silber und Chlor:		
im Minimum	= 100,000 : 32,841	
im Maximum	= 100,000 : 32,850	100,000 : 32,870
im Mittel	= 100,000 : 32,8445	
zwischen Silber und Schwefel:		
im Minimum	= 100,000 : 14,849	
im Maximum	= 100,000 : 14,854	100,000 : 14,814
im Mittel	= 100,000 : 14,852	
zwischen Silber und salpetersaurem Silber:		
im Minimum	= 100,000 : 157,463	
im Maximum	= 100,000 : 157,481	100,000 : 157,404
im Mittel	= 100,000 : 157,473	
zwischen Silber und Chlorkalium:		
im Minimum	= 100,000 : 69,099	
im Maximum	= 100,000 : 69,107	100,000 : 68,981
im Mittel	= 100,000 : 69,103	
zwischen Silber und Chlornatrium:		
im Minimum	= 100,000 : 54,206	
im Maximum	= 100,000 : 54,209	100,000 : 54,166
im Mittel	= 100,000 : 54,2078	
zwischen Silber und Chlorammonium:		
im Minimum	= 100,000 : 49,590	
im Maximum	= 100,000 : 49,600	100,000 : 49,537
im Mittel	= 100,000 : 49,5944	
zwischen salpetersaurem Silber und Chlorkalium:		
im Minimum	= 100,000 : 43,864	
im Maximum	= 100,000 : 43,885	100,000 : 43,823
im Mittel	= 100,000 : 43,878	
zwischen salpetersaurem Silber und Chlorammonium:		
im Minimum	= 100,000 : 31,486	
im Maximum	= 100,000 : 31,490	100,000 : 31,470
im Mittel	= 100,000 : 31,488	
zwischen Blei und salpetersaurem Blei:		
im Minimum	= 100,000 : 159,959	
im Maximum	= 100,000 : 159,982	100,000 : 159,903
im Mittel	= 100,000 : 159,969	
zwischen Blei und schwefelsaurem Blei:		
im Minimum	= 100,000 : 146,419	
im Maximum	= 100,000 : 146,443	100,000 : 146,376
im Mittel	= 100,000 : 146,427	

gefunden				*berechnet*	
zwischen chlorsaurem Kali und Chlorkalium :					
im Minimum	= 100,000 :	60,838			
im Maximum	= 100,000 :	60,853		100,000 :	60,8163
im Mittel	= 100,000 :	60,846			
zwischen schwefelsaurem Silber und Silber :					
im Minimum	= 100,000 :	69,197			
im Maximum	= 100,000 :	69,209		100,000 :	69,230
im Mittel	= 100,000 :	69,203			

Stas betrachtet diese Vergleichung als entscheidend beweisend dafür, dafs die Atomgewichte der hier betrachteten Elemente *nicht* genau einfache Multipla von 0,5 sind. Er discutirt, dafs die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Atomgewichtsverhältnissen 2- bis 14mal so grofs sind, als die Abweichungen zwischen den im Minimum und im Maximum erhaltenen Versuchsresultaten. Er hebt hervor, wie seine eigenen Resultate theilweise in früher von Marignac erhaltenen genaue Bestätigung finden, und dafs sich keine Fehlerquelle als die Ursache der Abweichungen zwischen den Versuchen und der Rechnung wahrscheinlich machen läfst.

Stas berechnet schliefslich noch aus seinen Versuchen folgende Atomgewichte :

Bei der Zersetzung des chlors. Kali's durch Erhitzen gaben 100 Th. des Salzes im Mittel an Sauerstoff :	39,157
Bei der Zersetzung durch Salzsäure im Mittel :	39,151
Das Mittel dieser beiden Mittelresultate ist :	39,154
Berzelius hatte gefunden im Mittel :	39,150
Pelouze „ „ „ „	39,156
Marignac „ „ „ „	39,161
Setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffs =	8
so wird das des Chlorkaliums =	74,59
und das des Silbers	107,943
„ „ „ Chlors, nach Stas' Versuchen	35,46
„ „ „ „ „ Marignac's Versuchen	35,468
„ „ „ Kaliums	39,13
„ „ „ Natriums	23,05
„ „ „ Ammoniums	18,06
„ „ „ Stickstoffs nach den Versuchen über die Synthese des salpeters. Silbers	14,041
das Atomgewicht des Schwefels	16,037
„ „ „ Blei's nach den Versuchen über die Synthese des schwefels. Blei's	103,453
und nach den Versuchen über die Synthese des bei 155° im leeren Raum getr. salpeters. Blei's	103,460.

Stas wirft noch die Frage auf, ob, da die Differenz zwischen den für Ammonium und für Wasserstoff gefundenen Zahlen = 4,02 und nicht genau = 4 ist, das Atomgewicht des Wasserstoffs wirklich genau = $^1/_8$ von dem des Sauerstoffs sei. Er hebt hervor, dafs entweder das bisher angenommene Atomgewicht des Wasserstoffs um $\frac{1}{200}$ unrichtig ist, oder seine Versuche über die Synthese des salpetersauren Silbers ungenau sind und die von einem gegebenen Gewichte Silber hervorgebrachte Menge dieses Salzes etwas gröfser ist, als er gefunden, wo sich die Differenz zwischen dem Verhältnifs dieser Zahlen und dem vom s. g. Prout'schen Gesetz geforderten noch erheblicher herausstellen würde. Stas beabsichtigt, zur Entscheidung der Frage über das Verhältnifs der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs die Zusammensetzung des Wassers nach einem neuen Verfahren nochmals zu bestimmen.

Stas schliefst seine Abhandlung: „So lange man für die Feststellung der bezüglich der Materie gültigen Gesetze sich an die Erfahrung halten will, mufs man das s. g. Prout'sche Gesetz als eine reine Täuschung betrachten und die auf unserem Erdkörper sich findenden unzersetzbaren Substanzen als distincte Arten der Materie ansehen, welche kein einfaches Verhältnifs der Atomgewichte zeigen. Für die unbestreitbare Analogie der Eigenschaften, welche man bei gewissen Elementen wahrnimmt, ist die Erklärung in anderen Umständen als in dem Verhältnifs ihrer Atomgewichte zu suchen."

Ueber das Vorkommen der Chinasäure in den Kaffeebohnen;

von *C. Zwenger* und *S. Siebert.*

Nachdem es uns gelungen war, aus dem Heidelbeerkraut Chinasäure *) darzustellen, lag die Vermuthung nahe, dafs diese Säure auch in den Kaffeebohnen enthalten sein dürfte, da nach Stenhouse**) ein mit Kalkmilch bereiteter Auszug derselben mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt Chinon liefert. Auch die Angabe von Payen***), dafs in den Kaffeebohnen eine krystallisirbare Säure enthalten sei, unterstützte diese Vermuthung. In vorliegender Abhandlung werden wir nun den Beweis liefern, dafs in der That in den Kaffeebohnen Chinasäure enthalten ist, deren Darstellung nach einer ähnlichen Methode, wie wir sie bei dem Heidelbeerkraut bereits angewandt haben, ziemlich leicht gelang.

Zu diesem Zweck wurden die bei höherer Temperatur getrockneten und dann gröblich zerstofsenen Kaffeebohnen wiederholt mit Wasser ausgekocht und die Lösungen unter Zusatz von Kalkmilch im Anfang über freiem Feuer und später, nach der Filtration, auf dem Wasserbade stark eingedampft. Die syrupdicke Flüssigkeit übergofs man mit dem doppelten Volumen starkem Alkohol und trennte nach 24-stündigem Stehen die Lösung, die das Caffeïn enthielt, von dem entstandenen Niederschlag. Dieser letztere wurde, nachdem er durch Waschen mit Weingeist und Auspressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit worden war, in heifsem Wasser gelöst und nach dem

---

*) Diese Annalen CXV, 108.

**) Pharm. Journ. and Transact. Vol. XIII, p. 382 bis 385.

***) Compt. rend. XXII, 724 und XXIII, 8 u. 244.

Filtriren und schwachem Ansäuern mit Essigsäure so lange mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch dadurch eine Fällung entstand. Auf diese Weise entfernte man die Gerbsäure und andere durch Bleizuckerlösung fällbare Stoffe. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde die Chinasäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen und das erhaltene Bleisalz nach dem Auswaschen und Anrühren mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte saure Flüssigkeit neutralisirte man mit kohlensaurem Kalk und erzeugte dadurch von Neuem den leicht krystallisirbaren chinasauren Kalk, der sich nach dem Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz nach längerem Stehen dann in krystallinischen Krusten ausschied, die durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten. — War die mit Kalk behandelte wässerige Abkochung der Kaffeebohnen beim Fällen mit Alkohol nicht genug eingedampft oder der angewandte Alkohol nicht concentrirt genug gewesen, so befand sich ein grofser Theil des chinasauren Kalks nicht in dem Niederschlag, sondern in der weingeistigen Lösung. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dafs der chinasaure Kalk zwar in absolutem Alkohol beinahe unlöslich ist, sich aber in schwächerem Weingeist um so leichter löst, je verdünnter derselbe ist. In diesem Falle mufste die Lösung nach dem Abdestilliren des Weingeists erst mit neutralem und dann mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und der letztere Niederschlag genau in derselben Weise, wie oben angegeben wurde, behandelt werden, wo dann gleichfalls, wenn auch viel langsamer, chinasaurer Kalk erhalten wurde.

Den gewonnenen reinen chinasauren Kalk zersetzte man in bekannter Weise durch Schwefelsäure unter Zusatz von Weingeist und erhielt beim Verdunsten des Filtrats Chinasäure in wohl ausgebildeten Krystallen ausgeschieden, die

alle Eigenschaften der gewöhnlichen Chinasäure besafsen. Sie lieferten beim Zersetzen in höherer Temperatur Hydrochinon und beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon. Auch fand sich unter den Destillationsproducten des daraus dargellten Kalksalzes Brenzcatechin.

I. 0,1705 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2738 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser.

II. 0,2741 Grm. Substanz gaben 0,4345 Grm. Kohlensäure und 0,1632 Grm. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
14 Aeq. Kohlenstoff	84	43,75	43,79	43,23
12 „ Wasserstoff	12	6,25	6,50	6,61
12 „ Sauerstoff	96	50,00	49,71	50,16
	192	100,00	100,00	100,00.

Aus vorstehenden Analysen geht wohl zur Genüge hervor, dafs diese Säure die procentische Zusammensetzung der Chinasäure besitzt. Um aber jeden möglichen Zweifel an der Identität dieser aus den Kaffeebohnen und ebenso der aus dem Heidelbeerkraut erhaltenen Chinasäure mit der gewöhnlichen Chinasäure zu beseitigen, haben wir eine vergleichende Untersuchung der freien Säuren sowohl, wie einiger Salze derselben ausgeführt.

Die drei Säuren schmolzen genau zu gleicher Zeit bei einer Temperatur, die zwischen 161 und 162° C. lag, zu farblosen Flüssigkeiten, die beim Erkalten amorph erstarrten. Die wässerigen Lösungen drehten die Polarisationsebene bei gleicher Concentration mit derselben Stärke nach links. Eben so zeigten die drei Säuren dasselbe Löslichkeitsverhältnifs gegen Wasser und Alkohol. Was die Krystallform der gewöhnlichen Chinasäure betrifft, so müssen wir hier bemerken, dafs Prof. A. Knop in Giefsen in neuerer Zeit eine krystal-

lographische Untersuchung der Säure ausgeführt hat, welche demnächst in diesen Annalen veröffentlicht werden soll, wonach diese Säure dem monoklinoëdrischen System angehört und durch einen sehr ausgeprägten Hemimorphismus an der rechten Seite der orthodiagonalen Nebenaxe ausgezeichnet ist. Ganz dieselben krystallographischen Verhältnisse wie bei der gewöhnlichen Chinasäure zeigten sich auch, wie von A. Knop nachgewiesen werden wird, bei den aus Heidelbeerkraut und Kaffee dargestellten Säuren.

Chinasaure Salze.

Die Salze wurden meistens durch Neutralisiren der reinen, aus Kaffee und Heidelbeerkraut gewonnenen Säure mit den betreffenden kohlensauren Verbindungen dargestellt. Um Wiederholungen zu vermeiden bemerken wir, dafs die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Salze sowohl unter sich, als auch mit denen der gewöhnlichen chinasauren Salze, welche letztere in neuerer Zeit namentlich von Hesse*) und Clemm**) genauer untersucht worden sind, in jeder Beziehung vollkommen übereinstimmten. Sämmtliche Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Chinasaurer Kalk.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,3087 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0,4458 Grm. Kohlensäure und 0,1516 Grm. Wasser.

0,2098 Grm. Substanz hinterliefsen, wie wir schon früher angeführt haben, beim Glühen 0,0499 Grm. kohlensauren Kalk.

b. Aus Kaffee : I. 0,2247 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0,3239 Grm. Kohlensäure und 0,1053 Grm. Wasser.

0,1547 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0367 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,3089 Grm. gaben 0,4440 Grm. Kohlensäure und 0,1524 Grm. Wasser.

---

*) Diese Annalen CX, 333.

**) Daselbst CX, 345.

Aeq.	berechnet		gefunden Aus Heidelbeerkraut	Aus Kaffee I.	II.	Aus Chinarinde (Hesse)
14 Kohlenstoff	84	39,81	39,38	39,31	39,20	39,8
11 Wasserstoff	11	5,21	5,45	5,20	5,48	5,4
11 Sauerstoff	88	41,71	41,86	42,21	—	41,7
1 Kalk	28	13,27	13,31	13,28	—	13,1
	211	100,00	100,00	100,00		100,0.

Bestimmung des Wasserverlustes des chinasauren Kalks. — Der gewöhnliche chinasaure Kalk enthält bekanntlich nach Liebig 10 Aeq. Krystallwasser, die, wie Hesse nachgewiesen hat, bei 120° C. vollkommen entweichen.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,4839 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° C. 0,1451 Grm. Wasser.

b. Aus Kaffee : I. 0,5391 Grm. Substanz verloren 0,1603 Grm. Wasser.

II. 0,4349 Grm. Substanz verloren 0,1300 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden Aus Heidelbeerkraut	Aus Kaffee I.	II.	Aus Chinarinde (Hesse)
$C_{14}H_{11}CaO_{12}$	211	70,10	—	—	—	—
10 HO	90	29,90	29,98	29,73	29,89	29,80
	301	100,00.				

Chinasaures Zinkoxyd. — Dieses Salz enthält kein Krystallwasser; die lufttrockene Verbindung konnte bis 130° C. erhitzt werden, ohne dafs ein Gewichtsverlust eintrat.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,2617 Grm. Substanz gaben 0,3575 Grm. Kohlensäure und 0,1209 Grm. Wasser.

0,345 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen mit kohlensaurem Natron und Glühen des Niederschlags 0,0626 Grm. Zinkoxyd.

b. Aus Kaffee : 0,5612 Grm. Substanz gaben 0,1016 Grm. Zinkoxyd.

			berechnet		gefunden		
					Aus Heidelbeerkraut	Aus Kaffee	Aus Chinarinde (Clemm)
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	37,56	37,25	—	—
11	„	Wasserstoff	11	4,91	5,13	—	—
11	„	Sauerstoff	88	39,38	39,48	—	—
1	„	Zinkoxyd	40,6	18,15	18,14	18,10	17,95
			223,6	100,00	100,00.		

Chinasaures Kupferoxyd. — Dieses Salz wurde durch Kochen von überschüssigem Kupferoxyd mit der wässerigen Säure und Versetzen des Filtrats mit einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Aether dargestellt. Nach Verlauf von mehreren Tagen hatten sich kleine, glänzende, grün gefärbte, wasserhaltige Krystalle ausgeschieden, die bei 130° C. ihr Krystallwasser vollständig verloren.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,2869 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,3034 Grm. Kohlensäure und 0,1306 Grm. Wasser.

0,1732 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen 0,0475 Grm. Kupferoxyd.

b. Aus Kaffee : 0,2641 Grm. hinterließen beim Glühen 0,0725 Grm. Kupferoxyd.

			berechnet		gefunden		
					Aus Heidelbeerkraut	Aus Kaffee	Aus Chinarinde (Hesse)
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	29,08	28,84	—	28,90
14	„	Wasserstoff	14	4,83	5,05	—	5,00
14	„	Sauerstoff	112	38,71	38,69	—	38,85
2	„	Kupferoxyd	79,4	27,43	27,42	27,45	27,25
			289,4	100,00	100,00		100,00.

Bestimmung des Wasserverlustes des chinasauren Kupferoxyds.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,2266 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 130° C. 0,0279 Grm. Wasser.

b. Aus Kaffee : 0,3202 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0,0402 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden		
			Aus Heidelbeer-kraut	Aus Kaffee	Aus Chinarinde (Hesse)
$C_{14}H_{10}Cu_2O_{12}$	253,4	87,57	—	—	—
4 HO	36,0	12,43	12,31	12,55	12,25
	289,4	100,00.			

Chinasaures Silberoxyd. — Das Silbersalz ist wasserfrei.

a. Aus Heidelbeerkraut : 0,1914 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Salz hinterliefsen beim Glühen 0,0691 Grm. Silber.

b. Aus Kaffee : 0,1770 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0642 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden			
			Aus Heidelbeer-kraut	Aus Kaffee	Aus Chinarinde (Hesse)	Aus Chinarinde (Clemm)
$C_{14}H_{11}O_{12}$	191	63,88	—	—	—	—
Ag	108	36,12	36,10	36,27	35,7	36,18
	299	100,00.				

Aus der Untersuchung dieser Säuren und deren Salze geht also mit Bestimmtheit hervor, dafs erstere nicht etwa in einem isomeren Verhältnifs zu einander stehen, wie z. B. die Weinsäure zur Traubensäure oder die Milchsäure zur Fleischmilchsäure, sondern dafs sie sowohl unter sich als mit der gewöhnlichen Chinasäure vollkommen identisch sind.

Aus drei Kaffeesorten, die wir untersuchten, nämlich aus Java-, brasilianischem und westindischem Kaffee, wurde die Chinasäure nach der mitgetheilten Methode dargestellt. Bei einer Sorte (Java-Kaffee) haben wir eine, natürlich nur annähernd genaue, quantitative Bestimmung der Chinasäure versucht, indem wir den gewonnenen chinasauren Kalk lufttrocken wogen. 10 Zollpfund getrockneter Bohnen lieferten 24 Grm. krystallisirten chinasauren Kalk, mithin enthält diese Sorte ungefähr 0,3 pC. Chinasäure.

Da die chinasauren Salze sowohl wie die freie Chinasäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung ver-

tragen können, eine Temperatur, die jedenfalls höher liegt, als gewöhnlich das sogenannte Brennen der Kaffeebohnen erfordert, so müssen defswegen die mit einiger Vorsicht gebrannten Kaffeebohnen den gröfsten Theil der Chinasäure in unzersetztem Zustand enthalten. Aus unserem Getränke, dem Kaffee, wird man mithin nach der beschriebenen Methode mit Leichtigkeit Chinasäure darstellen können. Durch wiederholte Versuche mit verschiedenen Proben von gebranntem Kaffee haben wir uns von der Richtigkeit dieser Thatsache überzeugt. Ja, es kann sogar unter Umständen vortheilhafter erscheinen, die Chinasäure aus dem gebrannten Kaffee darzustellen, weil hier die Zerkleinerung und das Auskochen viel leichter und vollständiger erreicht wird.

Die von Payen aus dem Kaffee gewonnene krystallisirbare Säure, die er Chlorogensäure nannte*), welche aber von späteren Forschern nicht wieder aufgefunden werden konnte, war nichts anderes als unreine Chinasäure.

Da Stenhouse erwähnt, dafs die Blätter des Kaffeebaums eine noch gröfsere Quantität Chinon liefern, als die Bohnen, so ist es wohl ziemlich gewifs, dafs sie noch reicher an Chinasäure sind. Stenhouse hat ferner aus vielen Pflanzenauszügen, z. B. von Ligustrum vulgare, Hedera helix, Quercus Ilex, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior u. s. w. durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon erhalten, und es ist defswegen höchst wahrscheinlich, dafs dieses Auftreten von Chinon nur durch die Anwesenheit von Chinasäure bedingt war.

Es hat sich durch diese Abhandlung schon herausgestellt und durch spätere Untersuchungen wird diefs noch bestimmter hervortreten, dafs die Chinasäure, die man noch vor Kurzem

*) Journ. de Pharm. et de Chim. X, 266; diese Annalen LX, 289.

nur in den ächten Chinarinden hat finden können, eine im Pflanzenreich sehr verbreitete Säure ist, die vielleicht eben so oft vorkommt, wie z. B. Citronensäure oder andere ähnliche Pflanzensäuren.

Allgemeines über die Glycole;

von *A. Wurtz.*

(Vom Verfasser mitgetheilter Auszug eines am 2. März 1860 vor der Société chimique zu Paris gehaltenen Vortrags.)

Das Glycol zeigt in mehrfacher Beziehung Analogieen mit dem gewöhnlichen und vorzugsweise so genannten Alkohol, von welchem es sich nur durch den Mehrgehalt an 1 At. Sauerstoff unterscheidet.

I. Bekanntlich ist der Alkohol nicht eine vereinzelt dastehende Verbindung, sondern er ist zum Ausgangspunkt und Typus einer zahlreichen Reihe ähnlich sich verhaltender Substanzen geworden. Eben so steht auch das Glycol nicht vereinzelt da. Ich habe bis jetzt drei andere Substanzen entdeckt, welche zu dem eigentlich sogenannten Glycol in derselben Beziehung stehen, wie die höheren Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ zu dem eigentlich so genannten Alkohol. Folgende Uebersicht giebt die Namen und die Zusammensetzung der einatomigen Alkohole und der entsprechenden Glycole.

C^2H^6O Alkohol	$C^2H^6O^2$ Glycol
C^3H^8O Propylalkohol	$C^3H^8O^2$ Propyl- o. Propylenglycol
$C^4H^{10}O$ Butylalkohol	$C^4H^{10}O^2$ Butyl- o. Butylenglycol
$C^5H^{12}O$ Amylalkohol	$C^5H^{12}O^2$ Amyl- o. Amylenglycol.

Die Untersuchungen von H. Kopp haben dargethan, dafs bei den homologen Substanzen gewisse Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften, namentlich den Siedepunkten, und den Formeln der Verbindungen bestehen. So steigt bei den einatomigen Alkoholen, im Mafse als man in der Reihe derselben höher geht, der Siedepunkt in nahezu gleichen Intervallen. Man nimmt diese Regelmäfsigkeiten bei den Glycolen nicht wahr, welche bezüglich des Siedepunktgesetzes eine merkwürdige Ausnahme darbieten. Ich habe in der folgenden Tabelle die auf die physikalischen Eigenschaften der Glycole gehenden Bestimmungen zusammengestellt :

	Formel	*Sp. Gew.* bei 0°	*Dampfdichte* berechn.	*Dampfdichte* beobach.	*Siedepunkt*
Glycol	$C^2H^6O^2$	1,125	2,146	2,164	197-197°,5
Propylenglycol	$C^3H^8O^2$	1,051	2,631	2,596	188-189°
Butylenglycol	$C^4H^{10}O^2$	1,048	3,116	3,188	183-184°
Amylenglycol	$C^5H^{12}O^2$	0,987			177°.

II. Einem gegebenen Alkohol entspricht bekanntlich eine ganze Anzahl von Verbindungen, die sich an den ersteren in enger Verwandtschaft anschliefsen. Einfache und zusammengesetzte Aether, Aldehyde, Säuren, substituirte Ammoniake leiten sich von den Alkoholen nach gewöhnlich sehr einfachen Reactionen ab, bei welchen wir die Alkoholradicale unversehrt aus einer Verbindung in die andere übergehen oder aber sich durch Substitution modificiren sehen.

Ich habe oben geäufsert, dafs die Glycole denen der Alkohole vergleichbare Reactionen zeigen, und ich will jetzt darthun, dafs in der That von einem jeden Glycol Verbindungen sich ableiten, die den eben aufgezählten entsprechen. Es ist zu beachten, dafs die Zahl dieser Derivate für ein Glycol sogar beträchtlicher ist als für einen Alkohol; denn unter Umständen, wo ein Alkohol Eine Verbindung entstehen läfst, giebt das correspondirende Glycol zwei oder selbst noch mehr. So z. B. bildet der Alkohol nur Eine essigsaure Aetherart, das Glycol deren mehrere :

$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Alkohol

$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$ Essigs. Aethyläther

$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ Glycol

$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ Einfach-essigs. Glycoläther

$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O^2$ Zweifach-essigs. Glycoläther

$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^2$ Essigbutters. Glycoläther.

III. Ein Alkohol wird durch Oxydation zu einem Aldehyd und zu einer Säure. In entsprechender Weise erleidet das Glycol bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln Umwandlung *).

a) Bei Mitwirkung von Platinschwarz absorbirt das mit Wasser verdünnte Glycol den Sauerstoff der Luft begierig und wird es zu Glycolsäure.

b) Bei der Behandlung mit Salpetersäure wird es zu Glycolsäure und Oxalsäure.

c) Mit Kalihydrat im Oelbad erhitzt wird es unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas zu Oxalsäure.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O;$$

Glycolsäure

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + O^4 = \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,H^2O.$$

Oxalsäure.

Dem Alkohol entspricht eine einatomige Säure; dem Glycol entsprechen zweiatomige Säuren.

Untersuchen wir die Bildungsweise dieser Säuren genauer.

Die Glycolsäure leitet sich von dem Glycol offenbar in einer Weise ab, welche der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ganz analog ist. Ebenso wie man für die letztere annehmen kann, dafs in ihr das Radical Aethyl durch Substitution zu Acetyl umgewandelt ist, eben so kann man annehmen, dafs bei der Umwandlung des Glycols zu

*) Ich betrachte es als wahrscheinlich, dafs Debus' Glyoxal ein Aldehyd des Glycols sei.

Glycolsäure das Radical Aethylen C^2H^4 zu Glycolyl C^2H^2O wird. Die Glycolsäure ist auch zweiatomig, aber es ist zu bemerken, dafs von den zwei Atomen typischen Wasserstoffs, welche in ihr enthalten sind, nur eines durch Metalle ersetzbar ist. Die Glycolsäure ist zweiatomig aber einbasisch. Man kann die zweifache Natur dieser Säure in der Art ausdrücken, dafs man ihre Formel schreibt:

$$\left.\begin{matrix} H \\ (C^2H^2O)'' \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Das Product einer weiter vorgeschrittenen Oxydation des Glycols, die Oxalsäure, leitet sich von dem Glycol ab durch die Umwandlung des Radicals Aethylen C^2H^4 in Oxalyl C^2O^2. Das Oxalyl enthält zwei Atome Sauerstoff; es ist stark electronegativ; im Gegensatze hierzu sind die zwei Atome typischen Wasserstoffs in der Oxalsäure stark electropositiv und können sie beide durch Metalle ersetzt werden: Die Oxalsäure ist gleichzeitig zweiatomig und zweibasisch.

Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dafs die Ausdrücke zweiatomig und zweibasisch nicht synonym sind, worauf ich schon früher*) aufmerksam gemacht habe. Der eine Ausdruck bezieht sich auf die Molecularcomplication, den Condensationszustand des Typus welchem eine Verbindung angehört; der andere Ausdruck bezieht sich auf das basische Vermögen oder die Sättigungscapacität im engsten Sinne des Wortes.

Noch andere Säuren sind durch Oxydation der höheren Glycole erhalten worden. Namentlich ist es gelungen, das Propylglycol durch die oxydirende Einwirkung der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz zu Milchsäure umzuwandeln. Wie die Glycolsäure ist auch die Milchsäure zweiatomig.

---

*) Ann. chim. phys. [3] LVI, 345 (Juli 1859).

IV. Der wesentlichste Character der Alkohole ist ihre Fähigkeit, Säuren zu ätherificiren, d. h. sich mit ihnen unter Bildung neutraler Verbindungen zu vereinigen, der s. g. Aetherarten, deren Bildung stets unter Ausscheidung einer gewissen Menge Wasser vor sich geht. Auch den Glycolen kommt dieser wesentliche Character zu; sie bilden zusammengesetzte Aetherarten mit der gröfsten Leichtigkeit und unter den verschiedenartigsten Umständen. Ich stelle hier die Verfahrungsweisen zusammen, welche von mir selbst und von Maxwell Simpson und Lourenço zur Darstellung dieser Aetherarten angewendet worden sind.

1) Einwirkung der Säuren auf Glycol. — Bei der Einwirkung einer einbasischen Säure auf Glycol bildet sich im Allgemeinen ein Glycoläther, welcher nur Ein Atom Säureradical in sich enthält. So entsteht bei der Einwirkung der Essigsäure auf Glycol einfach-essigsaurer Glycoläther. Aber bei länger dauernder Einwirkung eines Ueberschusses von Säure auf die letztere Verbindung kann sich zweifach-essigsaurer Glycoläther bilden. Es steht leichtbegreiflicher Weise Nichts im Wege, zwei einbasische Säuren nach einander auf das Glycol einwirken zu lassen und so gemischte Aether, welche zwei verschiedene Radicale einbasischer Säuren enthalten, darzustellen.

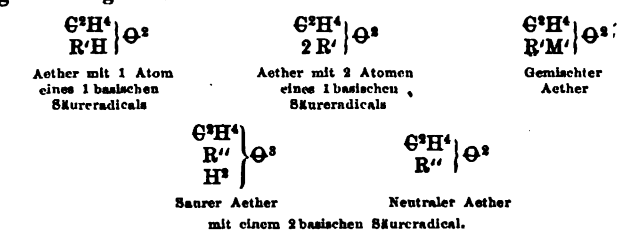
Bei der Einwirkung zweibasischer Säuren auf Glycol bilden sich 1) neutrale Glycolätherarten, in welchen die zwei Atome typischen Wasserstoffs im Glycol durch ein zweiatomiges Säureradical ersetzt sind, und 2) saure Aetherarten, welche einem complicirteren Typus als die vorhergehenden angehören. So erhielt Lourenço durch Erhitzen des Glycols mit Bernsteinsäure den bernsteinsauren Glycoläther $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^4H^4O^2)''\end{matrix}\right\}O^2$ und die sich von dem dreiatomigen Typus $\left.\begin{matrix}H^2 \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$ ableitende Succinoäthylensäure $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^4H^4O^2)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

2) *Einwirkung des Aethylendibromürs oder des Aethylendijodürs auf Silbersalze.* — Hierauf beruht das Verfahren, mittelst dessen ich zuerst den zweifach-essigsauren Glycoläther darstellte.

3) *Einwirkung des Chlorhydrins oder der Derivate desselben auf Silbersalze oder auf Kalisalze in alkoholischer Lösung.* — Läfst man Glycol-Chlorhydrin (einfach-chlorwasserstoffsauren Glycoläther) auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali einwirken, so bilden sich Chlorkalium und einfach-essigsaurer Glycoläther. Läfst man andererseits Acetochlorhydrin (essigchlorwasserstoffsauren Glycoläther) auf essigsaures oder buttersaures Silber einwirken, so entsteht zweifach-essigsaurer oder essigbuttersaurer Glycoläther *).

4) *Einwirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen auf Glycol.* — Lourenço hat nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Glycol essigchlorwasserstoffsaurer Glycoläther entsteht **).

Sehen wir ab von dem Chlorhydrin und den Derivaten desselben, welche gemischten Typen angehören, so lassen sich die zusammengesetzten Aetherarten des Glycols durch folgende allgemeine Formeln ausdrücken :



V. Das Glycol läfst sich zu einer Verbindung umwandeln, die man als einen wahren Aether betrachten kann;

*) Diese Annalen CXIII, 115.

**) Diese Annalen CXIV, 126.

denn sie enthält die Elemente des Glycols *minus* 1 Mol. Wasser. Diese Verbindung ist das Aethylenoxyd C^2H^4O. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Aetzkali auf den einfach-chlorwasserstoffsauren Glycoläther*). Dieser Versuch ist sehr merkwürdig. Kaum sind die beiden Körper in Berührung mit einander, so beginnt auch die Einwirkung; Chlorkalium scheidet sich ab und es entwickelt sich ein Gas oder richtiger ein Dampf, welcher entzündlich ist und sich bei niedriger Temperatur zu einer farblosen leichtbeweglichen Flüssigkeit verdichtet. Diese ist das Aethylenoxyd. Die Bezeichnung, welche ich diesem Körper beigelegt habe, erinnert daran, dafs sich derselbe wie ein wahres Oxyd aus der unorganischen Chemie verhält. In der That vereinigt er sich mit Wasser, um sein Hydrat, d. i. das Glycol, wieder hervorzubringen; er verbindet sich direct mit Säuren, um den Salzen analoge Verbindungen zu bilden; er ist fähig, gewisse unorganische Oxyde aus ihren Salzen abzuscheiden, welche Fähigkeit seinen basischen Character besonders deutlich hervortreten läfst.

Betrachten wir diese verschiedenen Punkte etwas genauer.

Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, nimmt das Aethylenoxyd Wasser auf und wird es zu Glycol :

$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2.$$

Aber Glycol ist nicht das einzige Product dieser Reaction; zwei und selbst drei Molecüle Aethylenoxyd können sich vereinigen um mit 1 Mol. Wasser zusammenzutreten. Die hierbei entstehenden Substanzen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen noch die Eigenschaften der Alkohole, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind. Ich habe sie als *Polyäthylen-Alkohole* bezeichnet. Lourenço hatte zuerst

*) Diese Annalen CX, 125.



den Diäthylen-Alkohol erhalten, den er als intermediären Glycoläther benannt hatte*); er stellte ihn durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Glycol dar. Ein sehr bequemes Verfahren, die Polyäthylen-Alkohole zu erhalten, besteht darin, das Glycol mit Aethylenoxyd zu erhitzen:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 + C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^3$$

Diäthylen-Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 + 2\,C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^4$$

Triäthylen-Alkohol.

Wenn sich das Aethylenoxyd direct mit Wasser vereinigt, so verbindet es sich noch leichter mit Säuren. So verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von einfach-chlorwasserstoffsaurem Glycoläther oder chlorwasserstoffsaurem Aethylenoxyd:

$$C^2H^4O \;.\; ClH = C^2H^5ClO.$$

Das Aethylenoxyd verbindet sich mit wasserfreier Essigsäure und mit Essigsäurehydrat. Tritt 1 Mol. wasserfreie Essigsäure mit 1 Mol. Aethylenoxyd zusammen, so entsteht essigsaures Aethylenoxyd oder zweifach-essigsaurer Glycoläther. Aber merkwürdiger Weise kann 1 Mol. wasserfreie Essigsäure mit 2, 3 oder 4 Mol. Aethylenoxyd zusammentreten, um *basische essigsaure Aethylenoxydverbindungen* zu bilden, welche Nichts Anderes sind als die essigsauren Verbindungen der Polyäthylenalkohole**). Es ist von Wichtigkeit zu bemerken, dafs diese essigsauren Aether der Polyäthylenalkohole sich auch bei Einwirkung eines Ueberschusses von Aethylenoxyd auf das zweifach-essigsaure Glycol (das neutrale Salz) bilden.

---

*) Diese Annalen CXIII, 253.

**) Diese Annalen CXVI, 249.

Zersetzt man die essigsauren Aether der Polyäthylenalkohole mittelst Kali oder Baryt, so bildet sich essigsaures Kali oder essigsaurer Baryt und der entsprechende Polyäthylenalkohol wird in Freiheit gesetzt. So z. B. liefert der essigsaure Aether des Tetraäthylenalkohols den letzteren Alkohol. Ich will hierauf an dieser Stelle nur hinweisen.

Aber folgende Beziehung, auf welche schon Lourenço bei Gelegenheit des Diäthylenalkohols aufmerksam gemacht hat, erscheint mir besonders beachtungswürdig. Er verglich diesen Alkohol dem sauren schwefelsauren Kali Jacquelain's. Folgende Formeln zeigen, welche Beziehungen in den Zusammensetzungen dieser beiden Substanzen stattfinden, deren Eigenschaften so verschieden sind und die doch eine ähnliche Molecularstructur haben :

$$\left.\begin{matrix} Є^2H^4 \\ Є^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Θ^3 \qquad \left.\begin{matrix} SΘ^2 \\ SΘ^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\}Θ^3$$

Es giebt in der unorganischen Chemie eine gewisse Zahl von Verbindungen, in deren Formeln, wenn man sie in der alten Weise schreibt, eine ungerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthalten ist. Dahin gehören aufser dem wasserfreien sauren schwefelsauren Kali das zweifach-chromsaure Kali $2CrO_3, KO$, der geschmolzene Borax $2BoO_3, NaO$, das pyrophosphorsaure Natron $PO_5, 2NaO$.

In allen diesen Formeln ist der Sauerstoff mit dem Aequivalentgewicht $O = 8$ enthalten, und man sieht, dafs es unmöglich wäre, sie in die neue Schreibweise, wo dem Sauerstoff das Atomgewicht $Θ = 16$ beigelegt wird, zu übersetzen, ohne dafs sich Bruchtheile von Atomen ergäben. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, mufs man die fraglichen Formeln verdoppeln, was viele Chemiker als eine Willkür betrachtet haben.

Jetzt, wo wir auf dem Gebiete der organischen Chemie Verbindungen mit mehrfachen Radicalen kennen, erscheint

diese Verlegenheit als gehoben. In der That ist eine gewisse Analogie in der Structur der eben besprochenen unorganischen Verbindungen und der der Polyäthylenalkohole und der Derivate der letzteren unverkennbar. Alle diese Körper gehören condensirten Typen an, enthalten mehrfache (mehratomige) Radicale und sind unter einander nur verschieden durch die Natur und die Functionen dieser Radicale. Folgende Formeln lassen die Analogie der Structur dieser unorganischen Verbindungen mit der der Polyäthylenalkohole hervortreten :

$\left.\begin{matrix}(\text{CrO}^2)'' \\ (\text{CrO}^2)'' \\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^3$	$\left.\begin{matrix}(\text{BoO}^2)'' \\ (\text{BoO}^2)'' \\ \text{Na}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^3$	$\left.\begin{matrix}(\text{PO})''' \\ (\text{PO})''' \\ \text{Na}^4\end{matrix}\right\}\text{O}^5$
Zweif.-chroms. Kali	Geschmolzener Borax	Pyrophosphors. Natron.

Ich habe weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dafs die essigsauren Aetherarten des Diäthylen-, Triäthylen- oder Tetraäthylenalkohols als basische essigsaure Aethylenoxydverbindungen betrachtet werden können. Diese Körper bilden sich in der That ganz entsprechend wie die basischen Salze in der unorganischen Chemie, durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Aethylenoxyd auf die Säure oder das neutrale Salz (die neutrale Aetherart). Ist die Ansicht nicht berechtigt, dafs die Existenz dieser Verbindungen, deren Constitution so einfach ist und welche sich in so natürlicher Weise an das Glycol anschliefsen, einiges Licht auf die Constitution der basischen Salze der unorganischen Chemie werfen kann? Man hat in der That Grund zu der Annahme, dafs diese Salze eine ähnliche Constitution besitzen wie die essigsauren Aetherarten der Polyäthylenalkohole. Diese Analogie ist eine um so mehr zutreffende, als die in die Zusammensetzung dieser Salze eingehenden Metalle als zweiatomige betrachtet werden können, wie diefs Cannizzaro zuerst hervorgehoben hat. Es geht nämlich aus der Betrachtung

der Dampfdichten der organischen Radicale, in deren Zusammensetzung das Zink, das Blei, das Quecksilber u. a. eingehen, und der Dampfdichten der flüchtigen Chlorüre dieser Metalle hervor, dafs die für die letzteren bisher angenommenen Atomgewichte zu verdoppeln sind, und es ist zu beachten, dafs diese verdoppelten Atomgewichte mit den thermischen Proportionalzahlen Regnault's übereinstimmen *).

Gestützt auf diese Betrachtungen will ich unter den verschiedenen Arten basischer Salze einige der bekanntesten, und deren Zusammensetzung am sichersten dargethan ist, auswählen und zeigen, dafs man sie in sehr einfacher Weise

---

*) Gestützt auf das Dulong-Petit'sche Gesetz hat Regnault vorgeschlagen, die Atomgewichte des Wasserstoffs, Kaliums, Natriums und Silbers zu halbiren, die der anderen Metalle wie bisher angenommen zu lassen. Er hob hervor, dafs die auf diese Art sich ergebenden Zahlen nicht mehr wahre Aequivalentgewichte ausdrücken, und er schlug für sie die Bezeichnung *thermische Proportionalzahlen* vor. In der folgenden Zusammenstellung sind unter I die thermischen Proportionalzahlen für einige Elemente, bezogen auf die thermische Proportionalzahl des Wasserstoffs = $^1/_2$, angegeben; diese Zahlen stehen unter sich in denselben Verhältnissen, wie die unter II angegebenen, auf das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogenen Atomgewichte.

	I		II	
	Therm. Prop.-Zahl	Zeichen	At.-Gew.	Zeichen
Wasserstoff	$^1/_2$	$H^{1/2}$	1	H
Sauerstoff	8	O	16	Ɵ
Kohlenstoff	6	C	12	Ȼ
Kalium	$^{39}/_2$	$K^{1/2}$	39	K
Natrium	$^{23}/_2$	$Na^{1/2}$	23	Na
Silber	$^{108}/_2$	$Ag^{1/2}$	108	Ag
Calcium	20	Ca	40	Ȼa
Baryum	68,5	Ba	137	Ƀa
Zink	33	Zn	66	Ƶn
Blei	103,5	Pb	207	Ᵽb
Kupfer	31,5	Cu	63	Ȼu
Quecksilber	100	Hg	200	Ħg

auffassen kann, indem man sie auf condensirte Typen bezieht, wie es oben für die essigsauren Aetherarten der Polyäthylenalkohole geschehen ist. Es entsprächen z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Pb'' \\ Pb'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}Cu'' \\ Cu'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3 + 6\ aq. \qquad \left.\begin{matrix}(Hg^2)'' \\ (Hg^2)'' \\ (NO^2)^2\end{matrix}\right\}O^3 + aq.$$

basisches essigs. Blei — Grünspan — basisches salpeters. Quecksilberoxydul

dem essigs. Aether des Diäthylenalkohols : $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3$

oder :

$$\left.\begin{matrix}Pb'' \\ Pb'' \\ Pb'' \\ (NO^2)^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}Pb'' \\ Pb'' \\ Pb'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}Hg'' \\ Hg'' \\ Hg'' \\ (NO^2)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

basisches salpeters. Blei — basisches essigs. Blei — basisches salpeters. Quecksilberoxyd

dem essigs. Aether des Tetraäthylenalkohols : $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Durch ähnliche Formeln läfst sich die Zusammensetzung einiger basischer kohlensauren und schwefelsauren Salze ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix}2\,Cu'' \\ (CO)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}3\,Cu'' \\ 2(CO)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix}3\,Hg'' \\ (SO^2)''\end{matrix}\right\}O^4$$

Malachit — Azurit — Mineral-Turbith.

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs die basischen Salze, welche dreiatomige Metalle, wie z. B. das Wismuth, enthalten, den Aetherarten des Glycerins entsprechen.

Ich stelle diese Formeln nicht auf als bewiesene Wahrheiten; ich gebe sie als Hypothesen. Aber diese Hypothesen scheinen mir weder überflüssig noch unfruchtbar zu sein, denn sie enthüllen Beziehungen zwischen den unorganischen und den organischen Verbindungen, welche sonst verborgen bleiben; sie unterstützen eine Ansicht, welche von Vielen ausgesprochen wurde, während nur wenige sie ernstlich dar-

zuthun suchten : Dafs es nämlich nur Eine Chemie giebt und dafs die auf die Zusammensetzung und Molecularstructur der organischen Verbindungen bezüglichen Gesetze auch auf die unorganischen Verbindungen Anwendung finden.

Erinnern wir uns jener Stelle in einer klassischen Schrift : „Wenn ich einigen Werth darauf lege, diese unnöthige Schranke „fallen zu sehen, welche noch die Verbindungen der beiden „Gebiete der Chemie von einander trennt, so thue ich diefs „gerade defshalb, weil ich die innige und tiefe Ueberzeugung „habe, dafs die künftigen Fortschritte der allgemeinen Chemie „auf der Anwendung der in der organischen Chemie beob- „achteten Gesetze beruhen werden.“

Ich bin überzeugt, dafs der Urheber der Substitutionstheorie heute nicht widerrufen würde, was er vor 25 Jahren geschrieben hat.

Kommen wir jedoch auf das Aethylenoxyd zurück. Der basische Character dieses Oxydes zeigt sich namentlich bei dem folgenden Versuche. Man setzt Aethylenoxyd zu einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium, und erhitzt das Gemische während einiger Augenblicke in geschlossenem Gefäfse im Wasserbad, oder man läfst es bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang stehen. Dann gesteht die Flüssigkeit zu einer breiigen Masse : es hat sich chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd gebildet und Magnesia ausgeschieden. Das Aethylenoxyd also, welches aus seiner chlorwasserstoffsauren Verbindung durch Kali abgeschieden wird, scheidet seinerseits aus dem Chlormagnesium Magnesia ab. Ist dieses nicht der Character einer ganz eigentlichen Base, und läfst dieser Versuch nicht in der deutlichsten Weise die Analogie hervortreten, welche zwischen dem Aethylenoxyd und gewissen wasserfreien Oxyden aus dem Gebiete der unorganischen Chemie existirt? Um diese Analogie noch genauer zu bezeichnen, will ich sagen, dafs das Aethylenoxyd den

Oxyden, welche zweiatomige Metalle enthalten, zu vergleichen ist, also den Oxyden des Calciums, Baryums, Zinks, Blei's, Kupfers, Quecksilbers u. a. Und wenn das Aethylenoxyd den Oxyden dieser Metalle vergleichbar ist, nämlich $(C^2H^4)''\Theta$ mit $Ca''\Theta$, $Zn''\Theta$, $Pb''\Theta$, $Cu''\Theta$, so lassen sich auch die Hydrate dieser Oxyde, $\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, $\left.\begin{matrix}Pb''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, $\left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ als dem Glycol $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ analog betrachten.

VI. Dem Alkohol entsprechen Basen, welche man als zusammengesetzte Ammoniake bezeichnet hat. Das Glycol hat auch seine zusammengesetzten Ammoniake. Wie nämlich das Aethylen 2 Mol. Wasser zusammennieten kann, so kann es auch 2 Mol. Ammoniak zusammennieten. Die Aethylenbasen sind die zusammengesetzten Ammoniake des Glycols. Ich will hier auf ihre Existenz nur hinweisen, denn ich habe sie nicht entdeckt. Man verdankt den Untersuchungen von Cloëz und Hofmann die Kenntnifs der Thatsachen, welchen die classischen Arbeiten Hofmann's zugleich eine prächtige Erweiterung und die richtige Deutung zu Theil werden liefsen.

Aber folgende Erscheinungen sind noch sehr beachtenswerth. Das Aethylenoxyd und das Ammoniak vereinigen sich direct unter Wärmeentwickelung zu sauerstoffhaltigen, eigenthümlich constituirten Basen *). Folgende Gleichungen erläutern die Bildung und die Constitution der Oxyäthylenbasen **):

$$2\,C^2H^4\Theta + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^4\Theta\\C^2H^4\Theta\end{matrix}\right\}NH^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^5\Theta)'\\(C^2H^5\Theta)'\\H\end{matrix}\right\}N$$

Dioxäthylenamin

*) Diese Annalen CXIV, 51.

**) Vgl. die Anmerkung im Répertoire de chimie pure II, 68 (Février 1860).

$$3\,C^2H^4O + NH^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^4O \\ C^2H^4O \\ C^2H^4O \end{matrix}\right\} NH^3 = \left.\begin{matrix} (C^2H^5O)' \\ (C^2H^5O)' \\ (C^2H^5O)' \end{matrix}\right\} N$$

Trioxäthylenamin.

Ich habe bisher die Base C^2H^4O, NH^3 noch nicht erhalten, welche mit dem Aldehyd-Ammoniak isomer wäre. Vielleicht bildet sie sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Glycol-Chlorhydrin.

Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dafs diese Oxyäthylenbasen bezüglich ihrer Bildungsweisen von den bisher bekannten künstlichen Basen wesentlich verschieden sind und dafs sie einen neuen Typus abgeben, auf welchen man ohne Zweifel später eine gewisse Zahl natürlich vorkommender sauerstoffhaltiger Basen wird beziehen können.

Ich möchte, so weit in dieser Darlegung gekommen, aus Allem Vorstehenden eine allgemeinere Lehre zu ziehen suchen. Es scheint mir, dafs meine Untersuchungen über das Glycol einen unabweisbaren experimentalen Beweis dafür gegeben haben, dafs es in der organischen Chemie Atomgruppen giebt, welche fähig sind 2 Mol. Wasserstoff zu ersetzen, welche also 2 einatomigen Atomen äquivalent sind und welche defshalb als zweiatomige zu bezeichnen man berechtigt ist. Ich habe in der That durch Versuche, welche keine andere Deutung zulassen, nachgewiesen, dafs das ölbildende Gas C^2H^4 an die Stelle von Ag^2 in 2 Mol. essigsauren Silbers tritt und dafs es somit auch H^2 in 2 Mol. Wasser oder 2 Mol. Ammoniak ersetzen kann.

Durch die auf die Bildung des Glycols bezüglichen Thatsachen und die Deutung, welche ich denselben geben zu können glaubte, ist *die Theorie der mehratomigen Radicale*, wenn nicht in die Wissenschaft eingeführt, doch jedenfalls bewiesen und beträchtlich erweitert worden. Der Keim dieser Theorie existirte schon vor 1856; aber ich darf wohl sagen, dafs dieselbe seit meinen Arbeiten über das Glycol

eine solche Wichtigkeit erlangt zu haben scheint, dafs sie zu den Fortschritten der organischen Chemie wesentlich beitrug.

Andererseits hat man Grund zu der Ansicht, dafs die so bestimmt nachgewiesene Existenz *mehratomiger Radicale* einen kräftigen Beweis für die Existenz *mehratomiger Elemente* abgiebt. In der That sind die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie nur die Repräsentanten der unzerlegbaren Radicale der unorganischen Chemie. Auch unter den letzteren, unter den nicht metallischen Elementen wie unter den metallischen, giebt es zweiatomige; solche sind der Sauerstoff, der Schwefel, das Calcium, das Zink, das Blei u. a. Ein Atom Sauerstoff verbindet sich mit zwei Atomen Wasserstoff und ist fähig, zwei Atome eines einatomigen Elementes in Verbindungen zu ersetzen. Das ist die einfachste Deutung der so wichtigen Thatsache, dafs Ein Volum Sauerstoff zur Bildung von Wasser zwei Volume Wasserstoff braucht. Diefs sind auch die Betrachtungen, die mich bestimmten, mit Gerhardt zu der früher dem Wasser beigelegten Formel zurückzukehren und die Atomgewichte und die Schreibart der Formeln anzunehmen, deren ich mich in dieser Mittheilung bedient habe.

Vorläufige Notiz über neue organische Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

von *Peter Griefs.*

In einer früheren Mittheilung*) habe ich auf zwei neue Körper aufmerksam gemacht, von denen der eine durch die

*) Diese Annalen CXIII, 337.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf alkoholisches Anilin entsteht, indem in zwei Atomen desselben drei Atome Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff ersetzt werden, während der andere sich auf gleiche Weise aus dem von Hofmann und Muspratt entdeckten Nitranilin erzeugt. Der erstere ist nach der Formel $C_{24}H_{11}N_3$ zusammengesetzt, während dem zweiten die Formel $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$ zukommt. Bei Fortsetzung meiner Experimente über die Einführung des Stickstoffs in organische Körper bin ich nicht allein im Stande gewesen, aus fast allen basischen Anilinderivaten ähnliche Verbindungen darzustellen, sondern habe auch entsprechende Producte aus Toluidin und Nitranisidin erhalten. Nachstehende Gleichung versinnlicht die Bildung derselben in der Anilinreihe :

$$\underbrace{2\,(C_nH_{n-5}N)}_{\text{Anilin und dessen Homologe}} + NO_3 = \underbrace{C_{2n}H_{2n-(10+3)}N_3}_{\text{Neue Körper.}} + 3\,HO$$

Ich wage es bis jetzt nicht, irgend welche Ansicht über die rationelle Constitution dieser Körper auszusprechen, jedoch möchten (wenn man überhaupt den Ammoniaktypus beibehalten will) nachstehende Formeln am besten mit den Reactionen, in Folge deren diese Verbindungen sich bilden und zersetzen, in Einklang zu bringen sein :

Zwei Atome Anilin : (Phenylamin)	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_7\\C_{12}H_7\end{matrix}\right\}N_2$
Azophenyldiamin :	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4N'''\\C_{12}H_7\end{matrix}\right\}N_2$
Azobromphenyldiamin :	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN'''\\C_{12}H_6Br\end{matrix}\right\}N_2$
Azobibromphenyldiamin :	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2Br_2N'''\\C_{12}H_5Br_2\end{matrix}\right\}N_2$
Azonitrophenyldiamin*) :	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)N'''\\C_{12}H_6(NO_4)\end{matrix}\right\}N_2$

*) Bekanntlich hat Arppe bewiesen, daſs das von ihm durch Zersetzung des Pyrotartranitranilids entstehende Nitranilin nicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Verbindung ist, welche Hofmann und Muspratt durch Reduction des Dinitrobenzols

Azotoluyldiamin : $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{6}N''' \\ C_{14}H_{9} \end{matrix}\right\} N_2$

Azonitranisdiamin : $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{5}(NO_4)N'''O_2 \\ C_{14}H_{6}(NO_4)O_2 \end{matrix}\right\} N_2$

Fast alle die erwähnten Körper sind schön krystallisirt und haben zum Theil sehr characteristische Eigenschaften. Die meisten sind nur äufserst schwach basisch und kaum gelingt es sie mit Säuren zu verbinden. Dagegen gehen sie mit Leichtigkeit Doppelverbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid ein, deren Zusammensetzung zu gleicher Zeit beweist, dafs die neuen Körper zur Klasse der diatomigen Basen gezählt werden müssen, wie sich in nachstehenden Formeln ausspricht :

Doppelverbindung von salzsaurem Azophenyldiamin und Platinchlorid : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{4}N''' \\ C_{12}H_{7} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2, (PtCl_2)_2$

Doppelverbindung von salzsaurem Azobromphenyldiamin und Platinchlorid : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{3}BrN''' \\ C_{12}H_{6}Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2, (PtCl_2)_2$

Setzt man die alkoholische Lösung der vorher erwähnten Körper einer abermaligen Einwirkung der salpetrigen Säure aus, so geben mehrere derselben weitere drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff ab. Man gelangt so zu einer neuen Reihe von Verbindungen, welche in einem noch höheren Grade die Eigenthümlichkeiten der stickstoffsubstituirten Körper besitzen. Folgende Gleichung giebt ein Bild für diese Reaction :

---

gewonnen haben. Die Isomerie dieser beiden Körper erstreckt sich auch auf ihre Derivate. In der That ist die Verbindung, welche durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Nitranilin von Arppe entsteht, durchaus verschieden von derjenigen, welche sich von Nitranilin ableitet, welches aus Dinitrobenzol dargestellt wurde. Ich habe dasselbe Verhältnifs der Isomerie auch bei den nach verschiedenen Methoden dargestellten Chlor- und Bromanilinen wieder gefunden, worüber ich gelegentlich Näheres berichten werde.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_4N''' \\ C_{12}H_7 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Azophenyldiamin}} + NO_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_4N''' \\ C_{12}H_4N''' \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Neuer Körper.}}$$

In Wirklichkeit erhält man jedoch nicht sogleich die freien Basen, sondern diese treten zunächst stets in Verbindung mit Salpetersäure auf und müssen erst durch ein Alkali abgeschieden werden. Nachstehendes Verzeichnifs enthält die Formeln einiger aus dieser Reihe dargestellten Verbindungen :

Diazophenyldiamin : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4N''' \\ C_{12}H_4N''' \end{matrix}\right\} N_2$

Diazobromphenyldiamin : $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3BrN''' \\ C_{12}H_3BrN''' \end{matrix}\right\} N_2$

Diazotoluyldiamin : $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6N''' \\ C_{14}H_6N''' \end{matrix}\right\} N_2.$

Im freien Zustande bilden diese Körper meist gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, welche sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit wenig zur Analyse eignen. Ich habe aus diesem Grunde ihre Formeln fast durchgehends durch die Analyse der salpetersauren Salze und ihrer Gold- und Platinsalze controliren müssen. Ich theile die Formeln einiger dieser Salze hier mit :

Salpetersaures Diazophenyldiamin : $\begin{matrix}\left.\begin{matrix} C_{12}H_4N''' \\ C_{12}H_4N''' \end{matrix}\right\} N_2, (NO_6)_2 \\ H_2 \end{matrix}$

Golddoppelsalz von Diazobromphenyldiamin : $\begin{matrix}\left.\begin{matrix} C_{12}H_3BrN''' \\ C_{12}H_3BrN''' \end{matrix}\right\} N_2Cl_2, (AuCl_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}$

Platindoppelsalz von Diazotoluyldiamin : $\begin{matrix}\left.\begin{matrix} C_{14}H_6N''' \\ C_{14}H_6N''' \end{matrix}\right\} N_2Cl_2, (PtCl_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}$

Diese letztere Klasse von Körpern fesselt für den Augenblick meine Aufmerksamkeit ganz besonders; dieselben gehören nicht allein wegen ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung, sondern auch wegen ihrer übrigen Eigenschaften zu den interessantesten Körpern der Chemie. Besonders merkwürdig ist ihre Eigenschaft zu explodiren, wobei sie eine zerstörende Wirkung ausüben, welche die des Knallqueck-

silbers*) und Jodstickstoffs noch übertrifft und die gröfste Vorsicht bei den Operationen mit denselben gebietet.

Obige Beobachtungen wurden im Laboratorium des Prof. Hofmann zu London gesammelt.

Ueber die rationelle Formel der Knallsäure;

von *L. Schischkoff***).

Man hat in der letzten Zeit für die Knallsäure zwei verschiedene Formeln vorgeschlagen, nämlich :

$$\underset{\text{Einfach-nitrirtes Acetonitril}}{\mathrm{C_2(NO_2)H_2N}} \quad + \quad \underset{\text{Cyansäure}}{\mathrm{2\,CNHO}}$$

$$\underset{\text{Cyanür des einfach-nitrirten Methyls.}}{\mathrm{CN,\ CH_2(NO_2)}}$$

Durch die erste Formel drückte man aus ein Zutreten von 2 Aeq. Cyansäure zu einfach-nitrirtem Acetonitril; die zweite, von Kekulé gegebene Formel stellte die Knallsäure als ein Cyanür des einfach-nitrirten Methyls hin.

Nach der einen wie nach der anderen Formel wird also die Knallsäure als eine Nitroverbindung betrachtet, nur mit dem Unterschied, dafs in der ersten Formel die Atomgruppe NO_2 auf 4 C und in der zweiten Formel dieselbe Quantität

---

*) Sollte nicht der Knallsäure eine ähnliche Constitution zukommen? Denkt man sich in dem Glycocoll ($C_4H_5NO_4$) drei Atome Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff ersetzt, so kommt man in der That zur Formel des hypothetischen Knallsäurehydrats ($C_4H_2N_2O_4$). Die Versuche von Kekulé scheinen jedoch dieser Auffassung nicht günstig zu sein.

**) Bulletin de la société chimique de Paris, séance du 13 Juillet 1860.

$N\Theta_2$ auf 2 C angenommen wird. Aufserdem legt die erste Formel der Knallsäure ein doppelt so grofses Aequivalentgewicht bei, als die zweite.

Die zwei Formeln wurden aufgestellt in Folge von zwei Untersuchungen, welche unabhängig von einander ausgeführt genau zu derselben Zeit veröffentlicht wurden.

Die erste dieser beiden Untersuchungen beschäftigte sich hauptsächlich mit der Spaltung der Knallsäure zu Isocyanursäure und Cyansäure und mit dem Studium der Zersetzungsproducte der Isocyanursäure. Durch sie wurde nachgewiesen, dafs die Isocyanursäure eine Nitroverbindung ist und dafs man dieselbe ihrem chemischen Verhalten nach als eine Verbindung von Cyansäure mit einfach-nitrirtem Acetonitril

$$\mathrm{C}_2(N\Theta_2)H_2N, \mathrm{C}NH\Theta$$

betrachten kann.

Wenn man nämlich, wie ich diefs gezeigt habe, das isocyanursaure Kali erhitzt, so entsteht cyansaures Kali, und bei der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man die Zersetzungsproducte der Cyansäure : Kohlensäure und Ammoniak. Das einfach-nitrirte Acetonitril wechselt seine 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. $N\Theta_2$ aus und läfst so dreifach-nitrirtes Acetonitril $\mathrm{C}_2(N\Theta_2)_3N$ sich bilden.

In Anbetracht der Spaltung der Knallsäure zu Isocyanursäure und Cyansäure schlug ich vor, in der Knallsäure und der Isocyanursäure eine gemeinsame nitrirte Gruppe $\mathrm{C}_2(N\Theta_2)H_2N$ anzunehmen; diese Gruppe wäre in der Knallsäure mit 2, in der Isocyanursäure mit 1 Aeq. Cyansäure verbunden.

Zu derselben Zeit, wo ich diese Formel vorschlug, welche alle damals bekannten Eigenschaften der knallsauren Salze vollkommen zu erklären schien, untersuchte Kekulé die Einwirkung des Chlors auf das Knallquecksilber. Wir kamen beide zu dem Resultat, dafs die Knallsäure eine Nitroverbin-

dung sei, aber wir waren verschiedener Ansicht bezüglich dessen, in welcher Form das Cyan in der Knallsäure enthalten sei.

Da er bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber keine ganz entscheidenden Resultate erhalten hatte, untersuchte Kekulé bald nachher die Einwirkung von Brom auf diesen Körper und erhielt ein schönes krystallisirbares Product von der Zusammensetzung $ЄC_2Br_2(NΘ_2)N$, zugleich auch Bromcyan.

Bei der Einwirkung des Chlors auf Knallquecksilber hatte Kekulé in entsprechender Weise Chlorcyan erhalten, und aufserdem ölige, an das Chlorpikrin erinnernde Producte.

Er nahm nun an, dafs das erwähnte bromhaltige Product ein directes Derivat des Knallquecksilbers sei, gebildet durch die Substitution von 2 Aeq. Brom an die Stelle von 2 Aeq. Quecksilber. Die Bildung des Bromcyans schrieb er auf Rechnung einer secundären Einwirkung des Broms auf die Verbindung $Є_2(NΘ_2)Br_2N$, welche letztere als ein Cyanür des zweifach-gebromten und einfach-nitrirten Methyls, ЄN, $ЄBr_2(NΘ_2)$ betrachtet werden kann.

Die von Kekulé vorgeschlagene Formel hat für sich ihre Einfachheit so wie die Bildung der erwähnten Bromverbindung, welche ein directes Substitutionsproduct der Knallsäure zu sein schien. Noch zwei andere Thatsachen sprachen zu Gunsten dieser Formel : dafs nämlich bei dem Erhitzen des Knallquecksilbers mit Natron-Kalk eine Quantität Ammoniak erhalten wird, welche eher dieser Formel als der von mir aufgestellten entspricht; und dann, dafs die isocyanursauren Salze bei Einwirkung von Brom viel leichter Kohlensäure entwickeln als die knallsauren Salze. Dieser letztere Umstand liefs Kekulé annehmen, dafs die Isocyanursäure eine complicirtere Zusammensetzung habe als die Knallsäure.

Was die Spaltung der Knallsäure zu Isocyanursäure und Cyansäure betrifft, so mufste Kekulé, um dieselbe mittelst seiner Formel zu erklären, annehmen, dafs hierbei 2 Aeq. Knallsäure in Reaction treten, denn die Isocyanursäure enthält 3 C, während nach ihm in der Knallsäure nur 2 C enthalten sind :

$$2\,C_2N_2H_2O_2 = C_3N_3H_3O_3 + CNHO$$

Knallsäure nach Kekulé. — Isocyanursäure — Cyansäure

Ebenso mufs man das Zusammentreten von 2 Aeq. Knallsäure annehmen, um die Zersetzung zu erklären, welche die Knallsäure bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Knallquecksilber erleidet. In diesem Falle bildet sich nämlich oxalsaures Quecksilberoxydul, in welches fast alles im Knallquecksilber enthaltene Quecksilber übergeht, während die andere Hälfte des Kohlenstoffs in der Form von Kohlensäure entweicht.

Unter diesen Umständen habe ich meine Untersuchungen über die Constitution der Knallsäure wieder aufgenommen. Ich nahm mir vor, einmal die Einwirkung chemischer Agentien auf die knallsauren, die isocyanursauren und die cyansauren Salze vergleichend zu studiren, und weiter, die Untersuchung, wie Brom auf Knallquecksilber einwirkt, wieder aufzunehmen, um zu einer Ansicht darüber zu gelangen, ob die von Kekulé erhaltene bromhaltige Verbindung als ein directes Derivat der Knallsäure zu betrachten sei.

Bezüglich der ersteren Frage konnte ich mich bald überzeugen, dafs die Knallsäure eine von der der Isocyanursäure sehr verschiedene Moleculargruppirung besitzt; so erhält man, wenn man Brom auf cyansaures Silber einwirken läfst, keine Spur Bromcyan; das isocyanursaure Silber giebt Bromcyan, doch nur schwierig, während die knallsauren Salze sofort beträchtliche Mengen dieses Körpers liefern.



Aufserdem wirken Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien auf die isocyanursauren Salze nicht ein, während sie auf die knallsauren Salze energisch einwirken.

Es ist klar, dafs solche Verschiedenheiten nicht von dem Mehrgehalt der einen Säure an 1 Aeq. Cyansäure bedingt sein können, wie ich diefs in meiner ersten Arbeit vorläufig annahm. Ich mufste somit suchen, den Unterschied in der Gruppirung der Elemente in der Knallsäure und der Isocyanursäure in anderer Weise auszudrücken.

Dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber so leicht Bromcyan bildet, brachte mich auf die Idee, dafs man vielleicht in der Zusammensetzung der knallsauren Salze ein Cyanmetall annehmen könne. Anders ausgedrückt: ich vermuthete, dafs die knallsauren Salze ein Cyanmetall und eine Nitrogruppe in sich enthalten.

Um mich hierüber aufzuklären, liefs ich die gewöhnlich zur Nachweisung eines Cyanmetalls angewendeten Reagentien auf Knallquecksilber einwirken.

In erster Linie kam die Chlorwasserstoffsäure, welche aus Cyanmetallen Cyanwasserstoff entwickelt. Für das Knallsilber war bereits beobachtet, dafs es bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Cyanwasserstoff entwickelt; ich versuchte dieselbe Reaction mit Knallquecksilber und war zuerst sehr erstaunt, dafs ich nicht ein analoges Resultat nachweisen konnte. Ich schrieb dieses abweichende Verhalten dem Umstande zu, dafs sich im letzteren Falle eine Quecksilberverbindung von unbekannter Natur bilden möge, welche den Cyanwasserstoff gebunden zurückhalten möge. Und in der That, wenn man vorher etwas schwefelsaures Eisenoxydul der Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so läfst sich leicht eine reichliche Entwickelung von Cyanwasserstoff constatiren. Durch das zugesetzte Eisenoxydulsalz wird vermuthlich die

den Cyanwasserstoff gebunden zurückhaltende Verbindung zersetzt.

Die knallsauren Salze sind ganz so giftig, wie die Cyanmetalle. Die Heftigkeit der Wirkung hängt von der Löslichkeit ab, aber die Vergiftungssymptome sind ganz dieselben wie sie durch die Cyanmetalle hervorgebracht werden. So ist das knallsaure Zink, welches eines der löslichsten unter den knallsauren Salzen ist, zugleich das giftigste. Ich bemerke noch, dafs die isocyanursauren Salze gar nicht giftig sind.

Was die Einwirkung des Chlors und des Broms auf die knallsauren Salze betrifft, so wurde bereits gesagt, dafs sich in diesem Fall aufser chlor- oder bromhaltigen Nitroverbindungen auch Chlor- oder Bromcyan bildet. Es war noch zu ermitteln, ob dieses Bromcyan ein directes Product der Einwirkung des Broms auf das knallsaure Salz ist, oder ob es einer secundären Reaction zwischen dem Bromnitroproduct und überschüssigem Brom seine Entstehung verdankt.

Ich habe defshalb wiederholt und unter verschiedenen Umständen Brom auf Knallquecksilber einwirken lassen, und bin zu folgenden Resultaten gekommen. Diese Einwirkung geht nicht so einfach vor sich, wie man geglaubt hatte; es bilden sich gleichzeitig Bromcyan, Kekulé's Bromnitroproduct, eine grofse Menge Bromwasserstoff und verschiedene andere Producte, welche noch genauer zu untersuchen sind. Aber man kann sich davon überzeugen, dafs die Bildung des Bromcyans nicht auf einer secundären Zersetzung beruht; denn wenn man einen Ueberschufs von Brom auf das Bromnitroproduct einwirken läfst, so erhält man keine Spur Bromcyan.

Zieht man alle Reactionen der knallsauren Salze in Betracht und namentlich die eben erwähnten, so kommt man dazu, in der Zusammensetzung dieser Salze zwei verschie-

dene Gruppen zu unterscheiden, welche den Kohlenstoffgehalt der Knallsäure nach gleichen Theilen enthalten. Es scheint mir, dafs nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Eigenschaften der knallsauren Salze die Formel

$$\underset{\text{zweifach-nitrirtes Aethylen}}{C_2(NO_2)_2H_2} \quad + \quad \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{2\ CNH}$$

von diesen Eigenschaften gut Rechenschaft giebt.

Ich bediene mich hier des Zeichens +, welches gewöhnlich in Formeln durch schwache Affinität zusammengehaltener Doppelverbindungen angewendet wird. Ich nehme in der That an, dafs der Cyanwasserstoff in seiner Verbindung mit der erwähnten Nitrogruppe noch seine wesentlichen Eigenschaften beibehält und diese Eigenschaften keiner anderen Veränderung unterliegen als diefs bei Doppelsalzen der Fall ist. So hat das Cyanquecksilber durch die Vereinigung mit der Nitroverbindung an seiner Löslichkeit verloren, während das Cyansilber im Gegentheil dadurch an Löslichkeit gewonnen hat.

Wollte man annehmen, dafs wirklich die beiden genannten Gruppen zusammengetreten sind, so käme man zu einer Formel, nach welcher sich die Knallsäure als ein directes Derivat des Aethylalkohols, durch Substitution von Cyan an die Stelle des Sauerstoffs und von 2 Aeq. NO_2 an die Stelle von 2 H, betrachten läfst :

$$C_2(NO_2)_2H_2 + 2\ CNH = C_2(NO_2)_2H_4Cy_2$$

$$\text{Aethylalkohol} : C_2H_6O.$$

Was die Isocyanursäure betrifft, so glaube ich, dafs sie als ein Amid der Nitroessigsäure, welches 1 Aeq. Cyan an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff enthält, betrachtet werden kann :

$$\underset{\text{Ammoniak}}{N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}} \qquad \underset{\text{Isocyanursäure.}}{N\begin{cases}C_2H_2(NO_2)O & \text{(Nitroacetyl)}\\CN & \text{(Cyan)}\\H\end{cases}}$$

Ich bin eben damit beschäftigt, Thatsachen zur Unterstützung dieser Hypothese zusammenzubringen. Ich lasse zu diesem Ende Chloracetyl auf Cyanamid einwirken, und wenn ich wirklich das Acetocyanamid erhalten sollte, so brauche ich vielleicht dieses nur mit Salpetersäure zu behandeln, um die Synthese der Isocyanursäure wirklich zu vollbringen.

Unter Annahme der neuen Formel für die Knallsäure läfst sich die Bildung der knallsauren Salze bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylalkohol ziemlich leicht erklären. Man weifs nämlich, dafs sich hierbei immer viel Cyanwasserstoff bildet; ich nehme aufserdem an, dafs zweifach-nitrirtes Aethylen entsteht und dafs diese beiden Substanzen sich zur Hervorbringung von Knallsäure vereinigen.

Man mufs bei dieser Hypothese noch annehmen, dafs das Aethylen durch das Eintreten von 2 Aeq. $N\Theta_2$ an die Stelle von 2 Aeq. H zu einer zweibasischen Säure wird. Eine Thatsache dieser Art würde Nichts Neues bieten, denn das Nitroform, welches in derselben Weise sich von dem Sumpfgas durch Eintreten von 3 $N\Theta_2$ an die Stelle von 3 H ableitet, wird gerade dadurch zu einer sehr starken Säure *).

Alle anderen Eigenschaften der knallsauren Salze lassen sich eben so leicht erklären. Ihre Explodirbarkeit ist die Folge der Vereinigung einer sehr unbeständigen und an Sauerstoff sehr reichen Verbindung mit einer sehr leicht verbrennlichen Substanz. Das Schiefspulver bietet uns etwas ähnliches, mit dem Unterschied, dafs der verbrennende und der verbrennliche Körper darin nur mechanisch gemengt enthalten sind, während die knallsauren Salze die Cyanverbin-

*) Es ist bemerkenswerth, dafs in dem Nitroform der durch alle Metalle ersetzbare Wasserstoff auch durch Brom ersetzt werden kann :

$\Theta(N\Theta_2)_3M$ $\Theta(N\Theta_2)_3Br$.

dung als verbrennlichen und die Nitroverbindung als verbrennenden Bestandtheil in wahrer chemischer Verbindung in sich enthalten.

Es begreift sich nun, wefshalb man keine knallsauren Salze mit alkalischer Base erhalten kann. Man weifs, dafs die Cyanverbindungen der Alkalimetalle viel gröfsere Affinität zu dem Sauerstoff haben, als die Cyanverbindungen des Silbers, des Quecksilbers u. s. w. So wie man diese Metalle durch Kalium, Natrium, Ammonium u. s. w. ersetzen will, zerfällt die knallsaure Verbindung in Folge der Umwandlung des Cyanmetalls zu cyansaurem Salz auf Kosten des Sauerstoffs des Nitrokörpers. Es läfst sich Diefs durch vier verschiedene Reactionen darthun :

1) Bei der von Gladstone angegebenen Reaction, wo man Schwefelwasserstoff auf das knallsaure Doppelsalz von Kupfer und Ammonium einwirken läfst, erhält man *Harnstoff* und Schwefelblausäure;

2) Wenn man Jodkalium auf Knallquecksilber einwirken läfst, erhält man isocyanursaures und cyansaures Kali;

3) Aetzkali läfst bei der Einwirkung auf Knallquecksilber cyansaures Kali sich bilden;

4) Durch Behandlung des Knallquecksilbers mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali wandelt man das knallsaure Salz zu einem schwefligsauren Doppelsalz von Quecksilber und Natrium um, und die Flüssigkeit enthält dann eine beträchtliche Menge cyansaures Kali.

Das in den Reactionen 2), 3) und 4) erhaltene cyansaure Kali läfst sich leicht nach dem gewöhnlichen Verfahren zu Harnstoff umwandeln.

Bekanntlich kann man in dem Knallsilber die Hälfte des Metalls durch ein Alkalimetall und selbst durch Wasserstoff ersetzen, während die andere Hälfte des Silbers dieser Ersetzung widersteht. Diese Eigenthümlichkeit findet auch ihre

Erklärung in der Annahme, dafs die knallsauren Salze Doppelsalze mit zwei verschiedenen Säuren sind. Es läfst sich sogar nach dem, was im Vorstehenden dargelegt wurde, voraussagen, dafs es der Wasserstoff in dem zweifach-nitrirten Aethylen ist, welcher sich durch Alkalimetalle ersetzen läfst, und nicht der mit Cyan verbundene; denn wenn diese Ersetzung den mit Cyan verbundenen Wasserstoff getroffen hätte, so würde die entstehende Cyanverbindung sich unfehlbar zu cyansaurem Salz umgewandelt haben, und das knallsaure Salz würde nicht mehr bestehen.

Aus dem hier Mitgetheilten läfst sich, wie ich glaube, die Schlufsfolgerung ziehen, dafs die Knallsäure wirklich ein directes Derivat des Aethylalkohols ist, und dafs, sobald das zweifach-nitrirte Aethylen sich in directer oder indirecter Weise darstellen läfst, man dasselbe nur mit Cyanwasserstoff zu vereinigen braucht, um die Synthese der Knallsäure zu bewirken. Es kann wohl sein, dafs die Knallsäure eben so wenig beständig ist, wie die knallsauren Salze mit alkalischer Basis, und dafs sich auf die angegebene Art nur die knallsauren Salze von Quecksilber, Silber, Blei u. a. erhalten lassen.

Ich will schliefslich noch bemerken, dafs ich jetzt mit der Untersuchung der dem zweifach-nitrirten Aethylen analogen Nitroverbindungen beschäftigt bin. Diese Verbindungen lassen sich, nachdem sie mit Quecksilberoxyd gesättigt sind, mit Cyanquecksilber vereinigen, und geben auf diese Art sehr explosive und mit den wesentlichen Eigenschaften der knallsauren Salze ausgestattete Verbindungen.

Ueber die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd;

von Dr. *Adolf Lieben.*

(Auszug aus einer am 5. Juli 1860 der Wiener Academie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung.)

In neuerer Zeit ist eine ziemlich grofse Anzahl von Derivaten des Aldehyds entdeckt worden und man hat versucht daraus Rückschlüsse auf die Constitution desselben zu machen. Diese Derivate sind aber von chemisch so verschiedener Natur, dafs es fast den Anschein gewinnt, als ob man schlechterdings dem Aldehyd mehrere rationelle Formeln beilegen müfste, je nachdem man seine Beziehung zu den einen oder den andern der aus ihm abgeleiteten Körper darstellen will. Es ist das wenig stabile Gleichgewicht, in dem die Atome des Aldehyds zu einander stehen, das eine so grofse Mannigfaltigkeit der chemischen Umsetzung unter dem Einflusse verschiedener Agentien bedingt, und das auch die Bildung isomerer Modificationen leichter zuläfst, als diefs bei den meisten anderen Körpern der Fall ist. Dadurch wird die Erforschung der chemischen Natur des Aldehyds sehr erschwert. Das Studium der Einwirkung von Körpern, die nur mit schwacher Affinität begabt sind, schien mir in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse darzubieten.

Einwirkung von Jodäthyl auf Aldehyd.

Aequivalente Mengen von Aldehyd und von Jodäthyl wurden gemischt und in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt. Das anfangs lebhafte Sieden innerhalb der Röhren hörte allmälig auf. Die Untersuchung zeigte, dafs das Jodäthyl dabei unverändert geblieben, das Aldehyd

aber zum gröfsten Theile in eine bei 123 bis 124° siedende Flüssigkeit verwandelt worden war, die neutrale Reaction und einen sehr angenehmen ätherartigen Geruch besafs. Sie ist etwas leichter als Wasser und in einem Ueberschufs desselben löslich; von Kalilauge wird sie nicht verändert. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Aldehyd, aber eine dreimal so grofse Dampfdichte; es kommt ihr daher die Formel $Є_6H_{12}Θ_3$ *) zu. Durch Schwefelsäure wird sie wieder in gewöhnliches Aldehyd verwandelt. Die angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des Paraldehyds von Weidenbusch überein. Geuther und Cartmell **) haben vor Kurzem durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyd dieselbe isomere Modification erhalten und daran die Bemerkung geknüpft, dafs sie auch mit dem Elaldehyd von Fehling identisch ist. In der That ist nur der Siedepunkt des Elaldehyds, den Fehling bei 94° angiebt, von dem des Paraldehyds verschieden. Aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte kann kein Schlufs gegen die Identität dieser beiden isomeren Modificationen gezogen werden, denn es stellt sich heraus, dafs sehr kleine Verunreinigungen darauf von grofsem Einflufs sind. Fehling giebt den Schmelzpunkt bei + 2° an; Geuther und Cartmell fanden ihn bei + 10°; ich fand bei der durch Einwirkung von Jodäthyl erhaltenen Substanz, die offenbar Paraldehyd ist, den Erstarrungspunkt bei + 7°, den Schmelzpunkt bei + 12°.

Einwirkung von Cyangas auf Aldehyd.

Cyangas wird von durch eine Kältemischung gekühltem Aldehyd in beträchtlicher Menge und unter starker Volumvergröfserung absorbirt. Wird die Aldehyd enthaltende Röhre

---

*) Є = 12, H = 1, Θ = 16.

**) Diese Annalen CXII, 16.

darauf zugeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so erleidet das Aldehyd dabei eine Umwandlung in dieselbe isomere Modification, die auch durch Einwirkung von Jodäthyl erhalten wird und die mit dem Paraldehyd = Elaldehyd identisch ist. Nur liegt der Erstarrungspunkt der durch Einwirkung von Cyangas erhaltenen Substanz unter 0°, der Schmelzpunkt der Krystalle bei + 4°. Diefs dient der oben ausgesprochenen Ansicht von dem grofsen Einflusse geringfügiger Verunreinigungen auf den Schmelzpunkt zur Bestätigung. Das Cyangas bleibt bei obiger Reaction unverändert.

Die Einwirkung von Cyan auf Aldehyd *bei Gegenwart von Wasser* verläuft, wie Liebig*) gezeigt hat, in ganz anderer Weise als oben, wo reines wasserfreies Aldehyd angewendet worden war. Es wird dann das Cyan in Oxamid und oxalsaures Ammoniak umgewandelt, während das Aldehyd unverändert bleibt.

Ich erlaube mir hier für das Elaldehyd (ich gebrauche Elaldehyd hier als allgemeine Bezeichnung, worunter ich die oben beschriebene Modification und auch das Paraldehyd begreife) eine rationelle Formel vorzuschlagen, nämlich die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$. Dieselbe drückt nicht nur die Isomerie mit dem Aldehyd aus und erklärt die dreifache Dampfdichte, die das Elaldehyd im Vergleich mit dem Aldehyd besitzt, sondern sie entspricht auch den freilich nur unvollkommen bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elaldehyds. Nach der angegebenen Formel müfste das El-

*) Diese Annalen CXIII, 246.

aldehyd gerade zwischen das Acetal und die von Geuther entdeckte zweifach-essigsaure Verbindung gestellt werden.

Acetal	Elaldehyd	Aethylidenbiacetat
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2.$

In der That liegt das spec. Gewicht des Elaldehyds zwischen dem des Acetals und dem der zweifach-essigsauren Verbindung, sein Siedepunkt liegt bei 124°, der des Acetals bei 105°, der der zweifach-essigsauren Verbindung bei 168°,8. Das Elaldehyd wäre danach als das Aethylo-Acetat des zweiatomigen Radicals Aethyliden C_2H_4 zu betrachten, das, wie ich glaube, einer Reihe von Aldehydderivaten zu Grunde gelegt werden mufs. Directe Versuche, die ich mir vorgesetzt habe, werden entscheiden, ob die für das Elaldehyd vorgeschlagene Formel definitiv beibehalten werden kann.

Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd.

Einwirkung von ameisensaurem Kali. — Wenn man Aldehyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von ameisensaurem Kali im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt, so bilden sich allmälig zwei Schichten, von denen die obere langsam an Volum zunimmt, während zugleich das anfangs lebhafte Sieden innerhalb des Rohrs nach und nach aufhört. Beide Schichten besitzen denselben ungemein durchdringenden, Nase und Augen angreifenden Geruch.

Die untere Schicht besteht aus einer wässerigen Lösung von ganz unverändertem ameisensaurem Kali. Sie enthält theils in Lösung, theils in Suspension etwas von der Substanz der oberen Schicht, wodurch ihr der characteristische Geruch mitgetheilt wird.

Die obere Schicht besteht aus einer gelben etwas dicklichen Flüssigkeit, die sich nicht destilliren läfst ohne einen beträchtlichen braunen Rückstand zu hinterlassen. Dabei

steigt der Siedepunkt von 100° bis über 200°, doch geht das Meiste von 100 bis 130° über. Die Flüssigkeit verändert sich beim Stehen an der Luft, indem sie sich verdickt und dunkler färbt. Durch Abkühlung wird sie nicht fest. Nachdem sie zunächst durch Schütteln mit Wasser von anhängendem ameisensaurem Kali befreit, darauf mittelst Chlorcalcium entwässert worden war, wurde sie analysirt. Die Resultate der Analyse stimmen annähernd mit der Formel $Є_4H_6Θ$ überein. Dabei ist es nicht gleichgültig, wie lange man bei der Bereitung Aldehyd und ameisensaures Kali zusammen erhitzt hat. Je länger nämlich die Dauer des Erhitzens war, desto dickflüssiger und dunkler gefärbt wird das Product; zugleich nimmt sein Kohlenstoffgehalt innerhalb gewisser Grenzen langsam zu. Es kommt diefs ohne Zweifel von der Bildung geringer Mengen eines kohlenstoffreicheren Körpers her, der sich dem Hauptproduct beimischt und der bei höherer Temperatur in reichlicherer Menge daraus entsteht. Dafs dieses Hauptproduct trotzdem im Wesentlichen nur Ein chemisches Individuum ist, dem die Formel $Є_4H_6Θ$ zukommt, und nicht ein Gemenge, das zufällig einer solchen Zusammensetzung entspricht, geht aus mannigfachen Versuchen hervor, die sich in der Originalabhandlung verzeichnet finden. Da die Natur des hier vorliegenden Körpers die Anwendung der gewöhnlichen Kriterien, welche die Krystallisation bei festen Körpern, der constante Siedepunkt bei Flüssigkeiten an die Hand giebt, ausschlofs, so glaubte ich gerade auf die Beantwortung dieser Frage, ob die untersuchte Substanz nämlich Ein Individuum oder ein Gemenge sei, besondere Sorgfalt wenden zu müssen.

Wenn man die Substanz der oberen Schicht in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure destillirt, so geht ein Theil als farbloses Destillat über, während ein anderer Theil sich der Destillation entzieht und unter

Abgabe von Wasser sich in einen kohlenstoffreicheren schwarzbraunen Körper umwandelt, der nach dem Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrt. Das farblose Destillat, nachdem es von Wasser befreit ist, besitzt alle characteristischen Eigenschaften, welche die ursprüngliche Flüssigkeit vor der Destillation gezeigt hatte; es stellt denselben Körper $Є_4H_6Θ$ in reinerem Zustande dar.

Wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit im siedenden Wasserbade erhitzt und zugleich einen sehr raschen Strom eines indifferenten Gases durchstreichen läfst, so nimmt das Gas die Dämpfe der Flüssigkeit mit und läfst sie in einer wohlgekühlten Vorlage sich wieder verdichten. Dabei bleibt eine sehr dicke, fast unbewegliche dunkelrothe Flüssigkeit zurück und ein wasserhelles Destillat wird gewonnen, das in allen Eigenschaften mit dem durch directe Destillation bei höherer Temperatur erhaltenen Destillat übereinstimmt; auch die Analyse giebt dafür annähernd gleiche Werthe.

Es ist diese Uebereinstimmung in den Eigenschaften und der Zusammensetzung der ursprünglichen nur gewaschenen und getrockneten Flüssigkeit einerseits, des bei 100° mit Hülfe eines raschen Gasstromes erhaltenen Destillates andererseits, endlich der bei höherer Temperatur durch directe Destillation erhaltenen Substanz, wodurch hauptsächlich der Beweis geliefert wird, dafs die obere Schicht, welche sich beim Erhitzen von Aldehyd mit ameisensaurem Kali bildet, nicht ein Gemenge sein kann, sondern wesentlich aus einer einzigen Substanz von der Zusammensetzung $Є_4H_6Θ$ besteht. Je nach der Dauer des Erhitzens bei der Bereitung findet sie sich mit kleinen Mengen eines kohlenstoffreicheren Körpers verunreinigt.

Die Substanz $Є_4H_6Θ$ entsteht aus dem Aldehyd, indem die Elemente des Wassers austreten; damit steht auch in Uebereinstimmung, dafs das ameisensaure Kali bei der Reaction,

welche die Entstehung dieses Körpers veranlafst, unverändert bleibt.

$$2\,C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O.$$

Es verdient bemerkt zu werden, dafs die neue Substanz ihrer Zusammensetzung nach ganz in demselben Verhältnisse zu Aldehyd wie Aether zu Alkohol steht. Man kann sie in diesem Sinne als das Oxyd des Radicals C_2H_3 betrachten, $C_4H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$.

Der Körper C_4H_6O ist eine wasserhelle neutrale Flüssigkeit, die mit stark leuchtender rufsender Flamme brennt, etwas leichter ist als Wasser und einen characteristischen durchdringenden Geruch besitzt; an der Luft stehend verwandelt sie sich in eine dicke fadenziehende Masse; in Wasser ist sie nicht ganz unlöslich und ertheilt ihm, selbst in sehr kleiner Menge zugesetzt, denselben Geruch, der in der wässerigen Lösung sogar noch schärfer hervortritt; mit Kali erhitzt sie sich und verharzt; mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie einen Silberspiegel; durch Schwefelsäure wird sie geschwärzt; mit Salpetersäure färbt sie sich dunkel, es findet eine sehr energische Reaction und Gasentwickelung statt und es bleibt schliefslich eine rothe dickliche Masse zurück. Wird die farblose Substanz in ein Röhrchen eingeschmolzen und im Oelbade auf über 200° erhitzt, so verwandelt sie sich, da hier natürlich die Möglichkeit, dafs ein Theil unverändert destillirt, ausgeschlossen ist, in eine beinahe feste schwarzbraune Masse, über der etwas klares Wasser steht. Hieraus erklären sich alle Erscheinungen, die bei der Destillation der ursprünglichen Substanz beobachtet werden.

In dem Vorstehenden ist die Einwirkung von in Wasser gelöstem ameisensaurem Kali auf Aldehyd bei 100° untersucht und bewiesen worden, dafs dabei, indem die Elemente des Wassers aus dem Aldehyd austreten, ein Körper von der Zu-



sammensetzung C_4H_6O entsteht. Das ameisensaure Kali bleibt dabei unverändert, und ich habe mich überzeugt, dafs eine Lösung von ameisensaurem Kali, die schon einmal gedient hat, im Stande ist, in neuen Mengen Aldehyd dieselbe Umwandlung einzuleiten. Es bleibt nun übrig zu ermitteln, ob diese Reaction eine specifische des ameisensauren Kali's ist, oder durch welchen dabei obwaltenden Umstand sie wesentlich bedingt wird. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt.

Einwirkung der Temperatur von 100° auf Aldehyd. — Reines Aldehyd wurde in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch 90 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Aldehyd erlitt dabei keine Veränderung, nur nahm es wahrscheinlich durch Wirkung der in der Röhre mit eingeschlossenen Luft eine sehr schwache saure Reaction an.

Einwirkung von Wasser auf Aldehyd. — Reines Aldehyd wurde mit dem 2- bis 3fachen Volum Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbade durch 90 Stunden erhitzt. Die Flüssigkeit hatte eine schwach saure Reaction angenommen, bestand übrigens aus Wasser und unverändertem Aldehyd.

Geuther und Cartmell haben in Uebereinstimmung mit diesen Versuchen gefunden, dafs Aldehyd für sich allein oder mit Wasser erhitzt kein Elaldehyd giebt.

Einwirkung von essigsaurem Natron. — Aldehyd wurde mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die Untersuchung zeigte, dafs die untere aus einer Lösung von völlig unverändertem essigsaurem Natron, die obere aus dem Körper C_4H_6O bestand. Die Einwirkung von essigsaurem Natron auf Aldehyd ist daher ganz dieselbe wie die von ameisensaurem Kali.

Seignettesalz verhält sich ganz ebenso.

Da weder die Wärme für sich allein noch die Einwir-

kung von Wasser bei 100° im Stande ist die beschriebene Reaction auf Aldehyd hervorzubringen, so mufs dieselbe an eine den angeführten Salzen gemeinsame Eigenschaft geknüpft sein. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs diese gemeinsame Eigenschaft die schwach alkalische Reaction ist, die diesen Salzen, obgleich sie sogenannte Neutralsalze sind, zukommt. Versuche, die ich über die Einwirkung neutraler und saurer Salze auf Aldehyd anzustellen beabsichtige, werden darüber entscheiden. Ich habe den Versuch gemacht, Wasser, dem durch einen sehr geringen Zusatz von verdünnter Kalilösung eine schwache alkalische Reaction ertheilt worden war, mit Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre im siedenden Wasserbade zu erhitzen. Dabei bildete sich kein gewöhnliches Aldehydharz, sondern es schied sich am Grunde der Röhre eine rothbraune dicke Flüssigkeit aus, deren Volum mit der Dauer des Erhitzens sehr langsam zunahm. Als nach 95stündigem Erhitzen die Röhre geöffnet wurde, zeigte ihr Inhalt statt des bekannten Seifengeruches, der die Bildung von Aldehydharz begleitet, einen dem des Körpers C_4H_6O ähnlichen aber schwächeren Geruch. Die rothbraune Flüssigkeit verharzte mit Kali. Das durch Einwirkung von alkalischem Wasser gewonnene Product ist offenbar mit dem mittelst der obigen Salzlösungen erhaltenen Körper nicht ganz identisch, wie schon aus ihren verschiedenen specifischen Gewichten hervorgeht, doch scheint es zwischen ihm und dem Aldehydharz zu stehen. Dadurch wird nun auch die bis jetzt unerforschte Constitution des Aldehydharzes einigermafsen aufgehellt; es wird mindestens wahrscheinlich, dafs die Bildung des Körpers C_4H_6O entweder der des Aldehydharzes vorhergeht, oder dafs dieser Körper als Gemengtheil im Aldehydharz enthalten ist. Dabei mufs noch bemerkt werden, dafs die Analysen des Aldehydharzes von Liebig, Weidenbusch und von mir, die in der Originalabhandlung angeführt

sind, Resultate gegeben haben, die den bei der Analyse des Körpers C_4H_6O erhaltenen Zahlen ziemlich nahe stehen.

Es giebt noch ein Derivat des Aldehyds, das unter dem Einflusse alkalischer Reaction entsteht und das hier in Betracht gezogen werden mufs. Ich meine den von Heintz und Wislicenus*) durch Einwirkung der Wärme auf Aldehydammoniak erhaltenen Körper, dem die Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4N\\H\end{matrix}\right\}O$ zukommt. Er stellt eine harzartige Masse dar und liefert mit Säuren unkrystallisirbare Verbindungen. Diese Eigenschaften und die Art der Entstehung machen eine Beziehung zwischen ihm und dem durch Einwirkung alkalischer Salzlösungen entstehenden Körper wahrscheinlich. Eine solche Beziehung tritt auch in den Formeln sogleich hervor, sobald man für den auf letztere Art entstehenden Körper C_4H_6O die wahrscheinlich rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$ schreibt. Die beiden Körper erscheinen dann, der eine als das Ammoniumoxydhydrat, der andere als das Oxyd desselben Radicals C_2H_3.

Schlufsbetrachtungen. — Als ich vor $2^1/_2$ Jahren die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd studirte, habe ich den dadurch erhaltenen Körper als das Oxychlorür eines zweiatomigen, mit dem Aethylen isomeren Radicals betrachtet**). Um an die nahe Beziehung zum Aethylen zu erinnern, und in der Voraussetzung, dafs sich eine Reihe von Derivaten aus dem Aldehyd würde ableiten lassen, die mit den aus dem Aethylen abgeleiteten Körpern isomer aber nicht identisch sein würden, habe ich jenes Radical *Aethyliden* genannt. Seitdem ist durch Versuche diese Ansicht bestätigt worden. Man kennt gegenwärtig eine Anzahl von Verbindungen, die sich am natürlichsten als Aethylidenverbindungen ansehen lassen und die mit den entsprechenden Aethylenverbindungen isomer sind. Ich führe die folgenden an :

*) Pogg. Ann. CV, 577.

**) Compt. rend. XLVI, März 1858 (diese Annalen CVI, 336).

Aethylidenchlorür :	$C_2H_4Cl_2$	(Wurtz)
Aethylidenoxychlorür :	$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$	(Lieben)
Aethylidenchloroacetat :	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Cl	(Simson)
Aethylidenbiacetat :	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$	(Geuther)
Aethylidenchloroäthylat :	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Cl	(Wurtz und Frapolli)
Aethylidenbiäthylat : (Acetal)	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$	(Stas).

Geuther und Cartmell*) haben den Namen Aethylidenoxychlorür für den durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd erhaltenen Körper verworfen, weil er, wie sie sagen, sich auf die nachgewiesenermafsen irrige Ansicht stützt, dafs in dem Aldehyd eine Atomgruppe C_2H_4 = Aethyliden enthalten sei. Darauf habe ich Folgendes zu entgegnen :

1) Stützt sich mein Vorschlag, den durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd dargestellten Körper als Aethylidenoxychlorür zu betrachten, *nicht* unbedingt auf die Annahme, dafs in dem Aldehyd selbst die Atomgruppe C_2H_4 = Aethyliden enthalten sei. Man kann nach meiner Meinung den erwähnten Körper ebenso wie alle die früher angeführten Verbindungen sehr wohl als Verbindungen eines zweiatomigen, mit dem Aethylen isomeren Radicals (Aethyliden) ansehen, auch wenn es nachgewiesen wäre, dafs dem Aldehyd selbst eine ganz verschiedene Constitution zukäme. Es genügt, dafs unter dem Einflusse gewisser Agentien auf Aldehyd eine der Entstehung von Aethylidenverbindungen entsprechende Umlagerung der Atome eintritt.

2) Haben Geuther und Cartmell *nicht* den Nachweis geliefert, dafs die Annahme der Atomgruppe C_2H_4 = Aethyliden in dem Aldehyd irrig ist. Uebrigens, scheint mir, könnte

*) Diese Annalen CXII, 16.

ein solcher Nachweis nur darin bestehen, zu zeigen, dafs das Aldehyd einzelne Reactionen darbietet, die sich nicht leicht aus der Formel $C_2H_4 . \Theta$ ableiten lassen. Ich meinerseits aber habe die Formel $C_2H_4 . \Theta$ niemals als allen Relationen des Aldehyds entsprechend hingestellt, sondern sie nur als Reactionsformel im Gerhardt'schen Sinn betrachtet, d. h. als den einfachsten Ausdruck für eine gewisse Summe von chemischen Beziehungen.

Ich will nun darthun, dafs die gebräuchlichsten der für Aldehyd vorgeschlagenen rationellen Formeln gleichfalls nur gewissen Reactionen entsprechen, während sie mit anderen nicht leicht vereinbar sind. Betrachten wir zunächst die einst von Liebig vorgeschlagene Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, die dem damaligen Zustande der Kenntnisse wohl am besten entsprechen mochte, wonach das Aldehyd als ein Oxydhydrat oder Alkohol anzusehen wäre. Mit einer derartigen Constitution des Aldehyds im Widerspruche stehen :

1) Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, wodurch eine Verbindung $C_2H_4Cl_2$ entsteht, während man im Sinne der obigen Formel C_2H_3Cl erhalten sollte.

2) Die Einwirkung von Chlor, welches mit Aldehyd Substitutionsproducte liefert, während mit Alkoholen Derivate anderer Art gebildet werden.

3) Die Einwirkung von Cyansäure, die mit Aldehyd unter Entwickelung von Kohlensäure Trigensäure giebt, indem sich $3 HCy\Theta$ an der eintretenden Reaction betheiligen, während ihre Einwirkung auf Alkohole darin besteht, dafs $2 HCy\Theta$ mit einem Aequivalent des Alkohols zusammentreten.

4) Die Einwirkung aller der Agentien, welche zur Bildung der oben angeführten Aethylidenverbindungen Veranlassung geben, also der Chlorwasserstoffsäure, wasserfreien Essigsäure, des Chloracetyls u. s. w.

Man sieht aus dem Angeführten zur Genüge, dafs das Aldehyd in sehr vielen Fällen ein anderes Verhalten zeigt als einer nach Art eines Alkohols constituirten Verbindung zukäme. Die Gerhardt'sche Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$, wonach das Aldehyd als das Hydrür des sauerstoffhaltigen Radicals Acetyl $= C_2H_3\Theta$ erscheint, ist aber eben so wenig im Stande den sämmtlichen Reactionen des Aldehyds zu entsprechen. In der That lassen sich jene Derivate des Aldehyds, die ich als Aethylidenverbindungen bezeichnet habe, aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ so wenig ableiten als aus $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Die Betrachtung der Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas auf Aldehyd, wobei C_2H_3Cl entsteht, ferner der Einwirkung alkalischer Salzlösungen, wenn dem dadurch erhaltenen Körper in der That die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta$ zukommt, ist der Gerhardt'schen Formel ebenfalls nicht günstig. Es sind lediglich auch die beiden letzterwähnten Reactionen, welche sich der rationellen Formel $C_2H_4 . \Theta$ für Aldehyd entgegensetzen, wenn man diese als eine allen chemischen Beziehungen entsprechende hinstellen wollte.

Ich erlaube mir nun eine rationelle Formel für das Aldehyd vorzuschlagen, die aus der Betrachtung sämmtlicher Reactionen desselben abgeleitet ist und zu der sich die besprochenen drei Formeln gewissermafsen wie specielle Fälle verhalten. Es ist diefs die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3'''\\H\\\Theta''\end{matrix}\right\}$. Danach erscheint das Aldehyd als die Verbindung des dreiatomigen Radicals C_2H_3''' *) mit H und Θ''. Im Sinne der Typentheorie müfste

*) Es steht nichts im Wege, Methyl als näheren Bestandtheil in dem Radical $C_2H_3 = CMe$ anzunehmen. Das letztere erscheint dann ganz ebenso constituirt wie das dreiatomige Radical CH, als dessen

es dem multiplen Wasserstofftypus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ zugezählt werden. Die Vortheile dieser Formel vor den früher besprochenen ergeben sich schon bei einer kurzen Betrachtung. Man sieht leicht, dafs wenn bei dem durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3'''\\H\\\Theta''\end{matrix}\right\}$ ausgedrückten Körper durch eine Reaction (z. B. von Phosphorsuperchlorid) Θ entzogen und durch andere Atomgruppen ersetzt wird, der Rest $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3'''\\H\end{matrix}\right\}$ sich in jeder Beziehung wie ein zweiatomiges Radical verhalten mufs. Wo es sich nur um Betrachtung derartiger abgeleiteter Körper handelt, kann man diesen Rest $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3'''\\H\end{matrix}\right\} = \Theta_2H_4''$ geradezu als abgeleitetes zweiatomiges Radical ansehen.

Ebenso wird bei gewissen anderen Reactionen, wenn z. B. H durch Cl ersetzt wird, der Rest $\left.\begin{matrix}C_2H_3'''\\\Theta''\end{matrix}\right\} = \Theta_2H_3\Theta$ sich in jeder Beziehung wie ein einatomiges Radical verhalten müssen und kann als abgeleitetes Radical einer Reihe von Aldehydderivaten zu Grunde gelegt werden.

Endlich lassen sich einige Verbindungen aus dem Aldehyd darstellen, in denen Θ_2H_3 als einatomiges Radical fungirt, ebenso wie das Radical Θ_3H_5 manchmal als dreiatomiges, manchmal als einatomiges Radical auftreten kann. Hierher gehören Θ_2H_3Cl von Harnitz-Harnitzky, $\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3)_4N\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ von Heintz und Wislicenus und $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\\Theta_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta$.

Trichlorhydrin man das Chloroform $\Theta H'''Cl_3$ betrachten kann und dessen Triäthylat $\left.\begin{matrix}\Theta H'''\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ von Kay dargestellt worden ist. Nur um der Erfahrung noch näher zu bleiben, habe ich mich oben der Formel Θ_2H_3 statt ΘMe bedient.

Was die Aethylverbindungen und zunächst den Alkohol betrifft, zu welchem Aldehyd in so naher Beziehung steht, so ist es eine Ansicht, die hier nicht zum erstenmale ausgesprochen und die, wie ich glaube, ziemlich allgemein zugegeben wird, dafs 2 H im Aethyl = C_2H_5 eine etwas andere Stellung einnehmen als der Rest. Es stützt sich diese Ansicht theils auf die Betrachtung der Oxydation des Alkohols, wobei Aldehyd und Essigsäure entstehen, theils auf die Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Aethers. Es liegt nun nach den früheren Erörterungen nahe, das Aethyl als ein aus dem dreiatomigen Radical C_2H_3 abgeleitetes Radical zu betrachten, indem durch die Verbindung mit 2 H ganz analog wie oben durch die Verbindung mit O'' das dreiatomige in ein einatomiges Radical übergeführt wird. Die dem entsprechende Formel des Alkohols ist $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3{'''}\\H_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3{'''}H_2\\H\end{matrix}\right\}O$.

Ich bemerke, indem ich schliefse, dafs die für das Aldehyd vorgeschlagene rationelle Formel mir fähig scheint, auf alle Aldehyde übertragen zu werden. Die allgemeine Formel für die Aldehyde wäre danach $\left.\begin{matrix}R'''\\H\\O\end{matrix}\right\}$, wo R ein dreiatomiges Radical bedeutet, das aber, so wie oben C_2H_3, unter Umständen auch einatomig auftreten kann. Es wird in jedem einzelnen Falle durch die Natur dieses Radicals bedingt, ob ein bestimmtes Aldehyd vorzugsweise solche Derivate liefert, die sich als Verbindungen des abgeleiteten zweiatomigen Radicals $R'''H$, oder des abgeleiteten einatomigen Radicals $R'''O$, oder endlich als Verbindungen des Radicals R (das dreiatomig oder einatomig auftreten kann) betrachten lassen. Bei dem Aethylaldehyd sind, wie man aus den obigen Erörterungen sieht, alle Gruppen von Derivaten vertreten.

Ausgegeben den 3. April 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

I. Supplementbandes zweites Heft.

Untersuchungen über organische Säuren;

von *Aug. Kekulé.*

I. Fumarsäure und Maleïnsäure.

Die Aepfelsäure verliert beim Erhitzen Wasser und giebt zwei isomere Säuren, die Fumarsäure und Maleïnsäure. Nach dieser Bildungsweise könnte man vermuthen, beide Säuren, oder wenigstens eine derselben, stünde zur Aepfelsäure in derselben Beziehung, wie die Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{P\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_4H_3\Theta_2}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_4H_3\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aepfelsäure — Fumarsäure (Maleïnsäure).

Diese Formel ist für beide Säuren unzulässig, weil beide zweibasisch sind. Um diese Thatsache durch eine Formel auszudrücken, mufs diese so geschrieben werden, dafs sie zwei typische Wasserstoffatome enthält. Man kommt so zu der von Gerhardt schon gebrauchten Formel :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_2\Theta_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2,$$

die in der That ein einfacher Ausdruck aller über beide Säuren bekannten Thatsachen ist, indem sie die Zusammensetzung der Salze und der Aether der Fumarsäure und Maleïnsäure, die Bildung des Fumarylchlorids und des Fumaramids in sich einschliefst und aufserdem zeigt — wenn man das Gesetz über die Basicität der Säuren auf sie anwendet, welches ich vor Kurzem mitgetheilt habe *) und das ich demnächst in einer allgemeinen und von allen s. g. rationellen Formeln unabhängigen Form entwickeln werde —, dafs beide typische Wasserstoffatome mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle ausgetauscht werden können.

Bei dieser Formel kann aber die Fumarsäure nicht der damals mitgetheilten Tabelle eingeordnet werden. Sie enthält zwei Atome Wasserstoff weniger, als sie nach dem Princip über die Umwandlung der Radicale, das jener Tabelle zur Grundlage dient, enthalten dürfte. Sie reiht sich der übrigens sehr zahlreichen Gruppe wasserstoffärmerer Substanzen an, zu welchen unter anderen der Allylalkohol und seine Abkömmlinge, das Acroleïn, die Acrylsäure, Oelsäure und ihre Homologen u. s. w. gehören. Die Fumarsäure nimmt in dieser Gruppe wasserstoffärmerer Substanzen dieselbe Stelle ein, welche in der Gruppe derjenigen Verwandten der gewöhnlichen Alkohole, welche in jener Tabelle zusammengestellt sind, von der Bernsteinsäure eingenommen wird.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Bernsteinsäure Fumarsäure.

Da nun aus Bernsteinsäure, wie die Versuche von Perkin und Duppa **) und meine eigenen ***) gezeigt haben,

*) Diese Annalen CXVII, 129.

**) Daselbst CXVII, 130.

***) Daselbst CXVII, 120.

Aepfelsäure und Weinsäure dargestellt werden können, so schien es mir nicht ohne Interesse, die Fumarsäure und Maleïnsäure in ähnlicher Richtung zu untersuchen, wesentlich um zu sehen, ob eine dieser Säuren den Ausgangspunkt zur Darstellung zweier der Aepfelsäure und der Weinsäure analogen, aber um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Säuren abgeben könne. Der Versuch hat gezeigt, dafs ein solcher Parallelismus der Reactionen nicht stattfindet, dafs vielmehr die Fumarsäure und die Maleïnsäure mit bemerkenswerther Leichtigkeit in Bernsteinsäure oder in Abkömmlinge der Bernsteinsäure übergehen.

Fumarsäure.

Wird Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser mit Brom zusammengebracht, in dem durch die Gleichung :

$$\Theta_4H_4\Theta_4 + Br_2 = \Theta_4H_4Br_2\Theta_4$$

ausgedrückten Verhältnifs, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt. Erhitzt man während weniger Minuten im Wasserbad, so verschwindet die Farbe des Broms und man erhält beim Erkalten völlig weifse Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden. Diese Krystalle sind *Bibrombernsteinsäure*, in allen Eigenschaften identisch mit der aus Bernsteinsäure und Brom entstehenden Säure.

Die Analyse gab :

I. 0,4615 Grm. gaben 0,6318 Grm. Bromsilber.

II. 0,6768 Grm. gaben 0,4305 Grm. Kohlensäure und 0,0942 Grm. Wasser.

III. 0,6990 Grm. gaben 0,4420 Grm. Kohlensäure und 0,0948 Grm. Wasser.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
Θ_4	48	17,39	—	17,35	17,25
H_4	4	1,45	—	1,54	1,50
Br_2	160	58,00	58,22	—	—
Θ_4	64	23,16	—	—	—
	276	100,00.			

Ich will für den Augenblick nur mittheilen, dafs die aus Fumarsäure dargestellte Bibrombernsteinsäure, genau wie die aus Bernsteinsäure erhaltene, durch Zersetzung ihres Silbersalzes inactive Weinsäure liefert : eine Umwandlung, die den letzten Ring der Kette von Reactionen bildet, durch welche die Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure in einander übergeführt werden können. Man kann die Weinsäure und Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reduciren *), und man kann, wie Dessaignes zeigte, die Reduction der Weinsäure bei Bildung der Aepfelsäure einhalten **). Man kann die Bernsteinsäure durch indirecte Oxydation in Aepfelsäure und in Weinsäure überführen; man kann endlich auf dem oben angegebenen Wege die Aepfelsäure in Weinsäure umwandeln.

Aber auch in anderer Hinsicht ist das Verhalten der Fumarsäure zu Brom nicht ohne Interesse. Gewöhnlich entstehen bei Einwirkung von Brom auf organische Substanzen und namentlich auf organische Säuren *Substitutions*producte. Bei der Fumarsäure dagegen verbindet sich das Brom durch *Addition*. Ein solches Verhalten ist bei organischen Säuren bis jetzt nicht beobachtet worden und es ist selbst bei andern Körpern verhältnifsmäfsig selten. Ohne alle Analogie aber scheint mir die Thatsache, dafs das aus Fumarsäure und Brom entstehende Additionsproduct identisch ist mit dem Substitutionsproduct eines anderen Körpers.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich das Brom mit Fumarsäure verbindet, liefs es wahrscheinlich erscheinen, dafs auch Bromwasserstoff und selbst Wasserstoff sich direct an Fumarsäure anlagern könnten, um so Monobrombernsteinsäure und Bernsteinsäure zu bilden.

---

*) Schmitt, diese Annalen CXIV, 106; Dessaignes, daselbst CXV, 120 u. CXVII, 134.

**) Daselbst CXVII, 134.

Der Versuch hat in der That gezeigt, dafs Bromwasserstoffsäure auf Fumarsäure einwirkt. Aber die Wirkung ist sehr langsam. Man mufs Tage lang auf mindestens 120° erhitzen, um bemerkbare Mengen der Substanzen in Verbindung zu bringen. Das Product scheint, seinen Eigenschaften nach, Monobrombernsteinsäure zu sein. Bei der Schwierigkeit, die seine Darstellung und mehr noch seine Reinigung darbietet, ist es mir indefs bis jetzt nicht möglich gewesen, diefs völlig festzustellen.

Weit netter ist die Einwirkung des Wasserstoffs. Nicht nur durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure kann die Fumarsäure in Bernsteinsäure übergeführt werden, auch bei Einwirkung von Wasserstoff im s. g. status nascendi, d. h. bei Einwirkung eines Körpers, der in den Bedingungen des Versuches Wasserstoff zu entwickeln im Stande ist, gelingt dieselbe Umwandlung. Man hat nur nöthig zu Fumarsäure und Wasser Natriumamalgam zuzusetzen, um in wenig Stunden die Fumarsäure vollständig in Bernsteinsäure zu verwandeln.

Ich habe mich durch Reactionen und durch Analyse der mittelst Jodwasserstoff sowohl als Natriumamalgam aus Fumarsäure erhaltenen Säure überzeugt, dafs dieses Reductionsproduct wirklich Bernsteinsäure ist.

Es mag gestattet sein darauf aufmerksam zu machen, dafs die Art der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Fumarsäure, gerade so wie die beschriebene Einwirkung des Broms, fast ohne Analogie dasteht. Man weifs, dafs der Wasserstoff, besonders im Entstehungsmoment, organische Substanzen reducirt, indem er Sauerstoff entzieht, dafs er Nitrokörper zu Amiden umwandelt, dafs er durch umgekehrte Substitution die Darstellung der normalen Substanz aus Chlor- oder Bromproducten ermöglicht. Aber es giebt nur wenige Fälle, bei welchen eine organische Substanz bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff sich durch Addition

mit diesem Wasserstoff verbindet. Wenn diese Reaction wenig beobachtet worden ist, so liegt diefs zum Theil daran, dafs man nur selten in dieser Richtung Versuche angestellt hat. Ich habe seitdem gefunden, dafs andere Säuren, z. B. die Itaconsäure, dasselbe Verhalten zeigen.

Maleïnsäure.

Die Maleïnsäure verhält sich gegen Brom und Wasserstoff fast vollständig wie die mit ihr isomere Fumarsäure. Erhitzt man Maleïnsäure mit Wasser und Brom nur wenige Minuten auf 100°, so wird *Bibrombernsteinsäure* gebildet. Aber es entsteht gleichzeitig eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff, während bei Anwendung von Fumarsäure kaum Spuren dieser Säure erhalten werden. Neben der Bibrombernsteinsäure wird noch eine in Wasser löslichere Säure gebildet, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Ich habe mich mit einer Brombestimmung der aus Maleïnsäure dargestellten Bibrombernsteinsäure begnügt.

0,3128 Grm. gaben 0,4280 Grm. Bromsilber.

	berechnet	gefunden
$G_4H_4Br_2\Theta_4$	58,00	58,25.

Ich habe aufserdem nachgewiesen, dafs durch Zersetzung des Silbersalzes der aus Maleïnsäure dargestellten Bibrombernsteinsäure inactive Weinsäure gebildet wird.

Von Natriumamalgam wird die Maleïnsäure mit derselben Leichtigkeit reducirt, wie die Fumarsäure. Das Product ist nach Analyse und Eigenschaften Bernsteinsäure. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure findet eine andere Reaction statt. Man kann zwar durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoff die Maleïnsäure zu Bernsteinsäure reduciren, aber sie geht dabei vorher in Fumarsäure über. Diese Umwandlung erfolgt mit solcher Leichtigkeit, dafs bei Anwendung von sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure, bei einmaligem Erhitzen bis zum

Sieden, alle Maleïnsäure in Fumarsäure verwandelt wird. Bei verdünnterer Jodwasserstoffsäure ist längeres Kochen nöthig.

Dieselbe Umwandlung erfolgt mit gleicher Leichtigkeit bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure. Die Maleïnsäure löst sich in concentrirter und destillirter Bromwasserstoffsäure auf, und wenn man einmal bis zum Sieden erhitzt, so krystallisirt Fumarsäure aus.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche geben keinerlei Aufschlufs über die Ursache der Verschiedenheit der beiden isomeren Säuren : Fumarsäure und Maleïnsäure; aber sie werfen ein unerwartetes Licht auf die Beziehungen beider zur Bernsteinsäure und zur Weinsäure.

Ich habe oben einiger Substanzen jener wasserstoffärmeren Körperklasse erwähnt, die zu anderen Körpern von ähnlichem Character dieselbe Beziehung zeigen, wie diejenige, welche zwischen Fumarsäure und Bernsteinsäure stattfindet :

		$-H_2$	
Bernsteinsäure	$Ȼ_4H_6Ɵ_4$	$Ȼ_4H_4Ɵ_4$	Fumarsäure
Propylalkohol	$Ȼ_3H_8Ɵ$	$Ȼ_3H_6Ɵ$	Allylalkohol
Propylaldehyd	$Ȼ_3H_6Ɵ$	$Ȼ_3H_4Ɵ$	Acroleïn
Propionsäure	$Ȼ_3H_6Ɵ_2$	$Ȼ_3H_4Ɵ_2$	Acrylsäure
Stearinsäure	$Ȼ_{18}H_{36}Ɵ_2$	$Ȼ_{18}H_{34}Ɵ_2$	Oelsäure.

Dieselbe Beziehung findet sich auch zwischen Aethylwasserstoff und Aethylen :

Aethylwasserstoff	$Ȼ_2H_6$	$Ȼ_2H_4$	Aethylen.

Die Analogie der Fumarsäure mit dem Aethylen kann sogar noch weiter verfolgt werden. Man kennt in der That die folgenden entsprechenden Reactionen :

Alkohol			Aethylen	Aepfelsäure			Fumarsäure
C_2H_6O	$-\ H_2O$	$=$	C_2H_4	$C_4H_6O_5$	$-\ H_2O$	$=$	$C_4H_4O_4$
Aethylen			Aethylen-bromid	Fumar-säure			Bibrombern-steinsäure
C_2H_4	$+\ Br_2$	$=$	$C_2H_4 . Br_2$	$C_4H_4O_4$	$+\ Br_2$	$=$	$C_4H_4O_4Br_2$
			Aethyl-bromid				Monobrom-bernsteinsäure
C_2H_4	$+\ BrH$	$=$	C_2H_5Br	$C_4H_4O_4$	$+\ BrH$	$=$	$C_4H_5BrO_4$
			Aethyl-wasserstoff				Bernstein-säure
C_2H_4	$+\ H_2$	$=$	C_2H_6	$C_4H_4O_4$	$+\ H_2$	$=$	$C_4H_6O_4$
			Glycol				Weinsäure
C_2H_4	$+\ 2\,HO$	$=$	C_2H_6O	$C_4H_4O_4$	$+\ 2\,HO$	$=$	$C_4H_6O_6$.

Man könnte sagen : die Fumarsäure ist für die Aepfelsäure genau was das Aethylen für den Alkohol; sie verhält sich zur Bibrombernsteinsäure wie das Aethylen zu seinem Bromid; sie steht zur Monobrombernsteinsäure in derselben Beziehung wie das Aethylen zum Aethylbromid u. s. f. — Die Weinsäure ist für die Fumarsäure genau was das Glycol für das Aethylen. Und man erhält in der That Weinsäure, wenn man das Bromid der Fumarsäure, das heifst Bibrombernsteinsäure, mit Silberoxyd zersetzt, gerade so wie durch Einwirkung eines Silbersalzes auf das Bromid des Aethylens ein Aether des Glycols dargestellt wird. Mit einem Wort : die Fumarsäure verhält sich wie das Radical der Weinsäure.

In den Eigenschaften und Functionen der in Parallele gesetzten Körper findet freilich ein beträchtlicher Unterschied statt. Er erklärt sich daraus, dafs die Substanzen der einen Reihe keinen Sauerstoff enthalten, während die der andern Reihe zugehörigen Körper sehr reich an diesem Elemente sind. Die Analogie der Reactionen kann nicht in Zweifel gezogen werden. Alle diese Analogieen aber sind in keiner Weise ersichtlich, wenn man für die betreffenden

Substanzen irgend welche der dermalen gebräuchlichen rationellen Formeln benutzt. Diefs beweist denn wieder einmal, dafs die rationellen Formeln, selbst die besten, nicht alle Beziehungen gleichzeitig ausdrücken können.

Statt diese Analogieen in Worten weiter zu verfolgen, will ich sie in Formeln zusammenfassen, die eine leichtere Uebersicht der in Rede stehenden Substanzen und ihrer Beziehungen zu einander ermöglichen :

Radical :	$\overset{''}{\bar{C}_2H_4}$ Aethylen.	$\bar{C}_4\overset{''}{H_4}\Theta_4$ Fumarsäure.	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2\overset{''}{H_2}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Fumarsäure.
Bromid :	$\overset{''}{\bar{C}_2H_4}\,.\,Br_2$ Aethylenbromid.	$\bar{C}_4H_4\Theta_4Br_2$ Bibrombernsteinsäure.	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_4\overset{IV}{H_2}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br_2\\\Theta_2\end{matrix}$ Bibrombernsteinsäure.
Bromhydrat :	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\bar{C}_2H_4}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\\Theta\end{matrix}$ Bromwasserstoffsaures Glycol.	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_4\overset{''}{H_4}\Theta_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\\Theta\end{matrix}$ Monobromäpfelsäure.	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_4\overset{IV}{H_2}\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\\Theta_3\end{matrix}$ Monobromäpfelsäure.
Hydrat :	$\left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{\bar{C}_2H_4}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}H\\\bar{C}_4H_4\Theta_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$ Weinsäure.	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_4\overset{IV}{H_2}\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Weinsäure.

Man hat nur nöthig, das Brom überall durch Wasserstoff zu ersetzen, um noch den Aethylwasserstoff und die Bernsteinsäure, den Aethylalkohol und die Aepfelsäure in den Kreis der Betrachtung hereinzuziehen.

Das in der zweiten Reihe noch fehlende Glied, die Monobromäpfelsäure, kann, wie ich demnächst ausführlicher mittheilen will, mit Leichtigkeit aus Fumarsäure und auch aus Bernsteinsäure erhalten werden. Ich will jetzt schon erwähnen, dafs die Rückwärtssubstitution dieser Säure ein Mittel an die Hand giebt, um aus Bernsteinsäure Aepfelsäure

zu erzeugen, und um aus Fumarsäure die Aepfelsäure wieder herzustellen.

In der dritten Columne sind die mit der Fumarsäure verwandten Körper durch Formeln dargestellt, für welche die rationellen Formeln der Fumarsäure und der Weinsäure als Ausgangspunkt dienen. Sie zeigen in dieser Form deutlicher die Beziehungen der Bibrombernsteinsäure und der Monobromäpfelsäure — und wenn man das Brom durch Wasserstoff ersetzt, auch der Bernsteinsäure und der Aepfelsäure — zu Fumarsäure und zu Weinsäure. Setzt man an die Stelle von Brom Wasserstoff, so verhält sich dieser Wasserstoff wie die übrigen in der Verbindung schon enthaltenen Wasserstoffatome; er bleibt bei der in gewöhnlichen Reactionen unveränderlichen Atomgruppe; er gehört zum Radical, dessen Basicität dann für jedes Wasserstoffatom um eine Einheit vermindert wird.

Ich will schliefslich noch erwähnen, dafs ich mit verschiedenen Verbindungen jener wasserstoffärmeren Körperklasse ähnliche Versuche angestellt habe; unter anderen mit dem Allylalkohol. Ich habe gefunden, dafs der Allylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molecul Brom aufnimmt und dafs so eine nahezu farblose syrupdicke Flüssigkeit erhalten wird, die neben anderen Producten Dibromhydrin zu enthalten scheint. Ist dieses der Fall, so ist damit das Mittel gegeben, den Allylalkohol einerseits in Propylalkohol überzuführen und andererseits wieder in Glycerin umzuwandeln.

Ueber eine neue, der Cuminsäure homologe Säure; von *A. Rossi* *).

Rossi hat, von dem Cuminalkohol (Thymylalkohol) ausgehend, eine neue, der Cuminsäure homologe Säure dargestellt, durch Realisirung der successiven Umwandlungen :

Cuminalkohol	$\Theta_{10}H_{13}, H\Theta$	$= \Theta_{10}H_{14}\Theta$
Chlorwasserstoffsäure-Cuminäther	$\Theta_{10}H_{13}, Cl$	$= \Theta_{10}H_{13}Cl$
Cyanwasserstoffsäure-Cuminäther	$\Theta_{10}H_{13}, \Theta N$	$= \Theta_{11}H_{13}N$
Homocuminsäure	$\Theta_{10}H_{13}, \Theta\Theta H\Theta$	$= \Theta_{11}H_{14}\Theta_2$.

Der durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cuminalkohol dargestellte Chlorwasserstoffsäure-Cuminäther (Chlorthymyl) wurde mit überschüssigem Cyankalium und Alkohol in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 100° erhitzt, wo die Umsetzung vollständig eingetreten war; aus der Flüssigkeit wurde der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether geschüttelt, welcher den Cyanwasserstoffsäure-Cuminäther (das Cyanthymyl) aufnahm und beim Verdunsten der ätherischen Lösung als braunes Oel hinterliefs. Ohne weitere Reinigung wurde dieses längere Zeit mit concentrirter Kalilauge gekocht, wo es sich allmälig unter Ammoniakentwickelung löste. Aus dieser Lösung wurde die neue, als *Homocuminsäure* bezeichnete Säure durch Salzsäure niedergeschlagen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Homocuminsäure krystallisirt in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 52° zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oel. Sie kann unzersetzt destillirt werden. Sie ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether, ziemlich löslich in siedendem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Bei dem Erkalten ihrer heifsen wässerigen Lösung scheidet sie sich in öligen Tropfen

*) Compt. rend. LII, 403.

aus, welche später krystallinisch erstarren. Sie röthet Lackmuspapier und treibt Kohlensäure aus den Salzen derselben aus.

Ihr Kalisalz ist zerfliefslich, löslich in Alkohol, und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Mittelst des Kalisalzes lassen sich die anderen Salze durch wechselseitige Zersetzung leicht bereiten. Das in Wasser ziemlich lösliche Barytsalz krystallisirt in Nadeln, das lösliche Kalksalz in Gruppen von Nadeln, das Magnesiasalz in perlmutterglänzenden Schuppen. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet sich das Bleizalz in krystallinischen Flocken, das Quecksilberoxydsalz in feinen Nadeln ab. Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Das Silbersalz ist wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in feinen weifsen Nadeln.

Die Analysen der Säure und des Silbersalzes ergaben :

Freie Säure			Silbersalz		
	ber.	gef.		ber.	gef.
$Є_{11}$	74,14	74,16	$Є_{11}$	46,32	46,11
H_{14}	7,94	7,86	H_{13}	4,56	4,57
$Θ_2$	17,92	17,98	Ag	37,89	37,87
	100,00	100,00	$Θ_2$	11,23	11,45
				100,00	100,00.

Rossi betrachtet es, nach den Eigenschaften der Homocuminsäure im Vergleich zu denen der Cuminsäure und namentlich nach dem niedrigen Schmelzpunkt der ersteren, noch als zweifelhaft, ob sie wirklich die der Cuminsäure homologe Säure $Є_{11}H_{14}Θ_2$ oder — wie die von Cannizzaro aus Cyanbenzyl dargestellte, mit der von Strecker durch Spaltung der Vulpinsäure erhaltenen Alphatoluylsäure wohl identische Säure $Є_8H_8Θ_2$ mit der Toluylsäure nur isomer ist — eine mit der der Cuminsäure homologen Säure $Є_{11}H_{14}Θ_2$ nur isomere Säure sei. Zur Entscheidung der Frage will

er auf gleiche Weise, wie diese Säure aus dem Cuminalkohol dargestellt wurde, aus dem dem Cuminalkohol nächst niedriger homologen Alkohol die entsprechende Säure darstellen.

Ueber den Cuminalkohol und drei von ihm sich ableitende Basen;

von *Demselben* *).

Von dem Cuminalkohol leiten sich drei organische Basen ab, deren Formeln sind :

Primäres Cuminamin : $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13} \\ H_2\end{matrix}\right\}N = C_{10}H_{15}N$

Secundäres Cuminamin : $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_{13})_2 \\ H\end{matrix}\right\}N = C_{20}H_{27}N$

Tertiäres Cuminamin : $(C_{10}H_{13})_3\}N = C_{30}H_{39}N.$

Die drei Basen bilden sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure - Cuminäther (Chlorthymyl, $C_{10}H_{13}Cl$) auf Ammoniak; erstere Aetherart wird durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu Cuminalkohol erhalten. Man erhitzt ein Gemische von Chlorwasserstoffsäure - Cuminäther und concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in geschlossener Röhre im Wasserbade, wo die schon in der Kälte beginnende Einwirkung sich innerhalb einiger Stunden vollendet. In der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich Chlorammonium ab und einige ölige Tropfen, welche derjenige Theil der freien tertiären Base sind, der in dem kalten Alkohol nicht mehr gelöst bleibt. Durch Eindampfen der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit erhält man als krystallinischen Rückstand ein Gemenge der chlorwasserstoffsauren Salze der primären und

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LI, 570.

der secundären Base, verunreinigt durch eine ölige Substanz, welche der andere Theil der in dem Alkohol gelöst gewesenen freien tertiären Base ist. Durch Waschen des abfiltrirten Chlorammoniums und des eben besprochenen Salzgemenges mit Aether erhält man die tertiäre Base im freien Zustande in Lösung; sie bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ölartiger, nach einigen Erschütterungen krystallisirender Rückstand, und wird durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Zur Trennung der chlorwasserstoffsauren Salze der beiden anderen Basen benutzt man den Umstand, dafs das Salz des primären Cuminamins viel löslicher in kaltem Wasser ist als das des secundären; bei dem Erkalten einer Lösung des krystallinischen Salzgemenges in siedendem Wasser krystallisirt das chlorwasserstoffsaure Salz der secundären Base in weifsen Nadeln, und bei dem Eindampfen der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit das Salz der primären Base in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern. Aus beiden Salzen werden die Basen im freien Zustande erhalten durch Lösen der Salze in möglichst wenig Wasser, Zusatz von Ammoniak und Schütteln mit Aether, und Verdunstenlassen der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das primäre Cuminamin $C_{10}H_{15}N$ ist eine ölige farblose, auch in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein scheint (an einem darüber gehaltenen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabe zeigen sich weifse Nebel), bei 280° in's Sieden kommt wobei sie sich theilweise zersetzt, auf geröthetes Lackmuspapier deutlich alkalisch einwirkt. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Es absorbirt Kohlensäure unter Bildung einer festen Verbindung. Sein chlorwasserstoffsaures, in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern krystallisirendes

Salz ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol; aus der Mischung siedender wässeriger Lösungen dieses Salzes und von Platinchlorid krystallisirt bei dem Erkalten das (in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und in Alkohol ziemlich lösliche) Platindoppelsalz in kleinen orangegelben Blättern. Das primäre Cuminamin ist mit dem Diäthylanilin isomer.

Das secundäre Cuminamin $\mathrm{C}_{20}H_{27}N$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in der Kältemischung zähe wird ohne zu erstarren, über 300° unter Zersetzung zu sieden beginnt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich ist. Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base krystallisirt in glänzenden Nadeln; es ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Bei der Mischung der siedenden wässerigen Lösung dieses Salzes und von Platinchlorid scheidet sich das Platindoppelsalz als braune ölartige, nach dem Erkalten harzartig aussehende Substanz aus; es ist löslich in Alkohol und läfst sich durch freiwilliges Verdunsten dieser Lösung in sehr kleinen rosenfarbenen Nadeln erhalten.

Das tertiäre Cuminamin $\mathrm{C}_{30}H_{39}N$ ist eine in weifsen glänzenden rhombischen (fast rectangulären) Blättern krystallisirende Substanz, die zwischen 81 und 82° zu einem farblosen Oele schmilzt und nach dem Schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt bis die Krystallisation durch einige Erschütterungen eingeleitet wird. Sie kann nicht unzersetzt sieden; sie ist leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigt keine bemerkbare alkalische Reaction. Ihr chlorwasserstoffsaures Salz krystallisirt in weifsen, kreuzförmig gruppirten Nadeln; es ist fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Das Platindoppelsalz krystallisirt schwierig und bleibt bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in Form einer zähen, beim Trocknen fest werdenden Substanz zurück.

Ueber die Oxydation des Alkohols bei Einwirkung von Baryt bei gewöhnlicher Temperatur;

von *M. Berthelot* *).

Bei der Untersuchung alkoholischer Barytlösungen, welche in schlecht verschlossenen Flaschen mehrere Jahre lang gestanden hatten, erkannte ich, dafs sich gebildet hatten :

1) *Aldehydharz*, was mit dem über die Einwirkung der Luft auf alkoholische Kalilösung Bekannten in Einklang steht;

2) *Oxalsäure* in erheblicher Menge;

3) Eine eigenthümliche flüchtige, in Wasser lösliche, essigartig und zugleich brenzlich riechende Säure. Das Barytsalz derselben ist nicht krystallisirbar, löslich in Wasser und in gewöhnlichem Weingeist; es ergab 56 pC. Baryt; es fällt nicht die Kalk-, Kupfer- und Bleisalze; auch die Silbersalze fällt es nicht in verdünnter Lösung, wohl aber in concentrirter, und der Niederschlag wird, namentlich bei dem Kochen, bald zu metallischem Silber; diese Reduction findet auch statt in so verdünnter Lösung, dafs diese das salpetersaure Silber nicht fällt.

Diese Säure bildet sich nicht in gröfserer Menge. Ihre Eigenschaften erinnern zumeist an die der *Acrylsäure* $C_6H_4O_4$, und ich bin geneigt, beide Säuren als identisch zu betrachten.

Um diese Bildung der Acrylsäure aus dem Alkohol zu erklären, genügt die Erinnerung, dafs diese Säure leicht bei Einwirkung oxydirender Mittel sich zu Essigsäure und Ameisensäure spaltet :

$$C_6H_4O_4 + O_2 + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + C_2H_2O_4;$$

wonach man sie als aus gewöhnlichem Aldehyd und Ameisensäure :

$$C_6H_4O_4 = C_4H_4O_2 + C_2H_2O_4 - H_2O_2$$

*) Aus Ann. chim. phys. [3] LXI, 460.

oder aus dem Ameisensäure-Aldehyd und Essigsäure :

$$C_6H_4O_4 = C_4H_4O_4 + C_2H_2O_2 - H_2O_2$$

entstehend denken kann, ähnlich wie man die Zimmtsäure aus Benzoësäure-Aldehyd und Essigsäure zusammengesetzt hat. Die Acrylsäure wird sich ohne Zweifel in ähnlicher Weise zusammensetzen lassen. Für den eben in Rede stehenden Fall liefse sich annehmen, sie resultire aus der Einwirkung der beiden sie zusammensetzenden Körper, des Aldehyds und der Säure, im Entstehungszustand derselben, welche Körper sich bei der langsamen Oxydation des Alkohols zugleich bilden.

Zur Kenntnifs der Phosphorbasen;

von *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der „Royal Society of London" 21. Juni 1860.)

II.

Theorie der zweiatomigen Basen.

Diphosphoniumverbindungen.

Wenn wir die reiche Ernte von Erfahrungen, welche die Forschungen der Chemiker in den letzten Jahren belohnt hat, in ihrer Gesammtwirkung auf den Fortschritt der Wissenschaft überblicken, so tritt uns als eine der werthvollsten Errungenschaften die Entwickelung der Lehre von den mehratomigen Verbindungen entgegen. Selten hat eine Theorie nach allen Seiten mehr Licht über bereits gewonnenes Material verbreitet, oder fruchtbringender und anregender auf die Thätigkeit der Chemiker eingewirkt. In den klassischen Untersuchungen Grahams' und Liebig's über die mehrbasischen Säuren zum ersten Male auftauchend, erweitert und verallgemeinert durch die Versuche Gerhardt's und Williamson's, hat die Lehre von den mehratomigen Verbindungen während der letzten Jahre in Berthelot's schöner

Arbeit über das Glycerin einen neuen Boden gefunden, dessen eifrige Bearbeitung bereits die mannichfaltigsten Früchte zur Reife gebracht hat. Ein bemerkenswerther Schritt in der Entwickelung dieser Ideen war die von H. L. Buff beobachtete Umwandlung des Aethylendibromids in das entsprechende Sulfocyanat, welche den Weg zu einer Reihe von wichtigen Schlufsfolgerungen anbahnte, bis endlich die Lehre von den mehratomigen Verbindungen in den bewundernswerthen Arbeiten von Wurtz ihren schönsten und klarsten Ausdruck gefunden hat.

Angesichts der ausdauernden Thätigkeit, mit welcher sich die Chemiker dem Studium der mehrbasischen Säuren und in den letzen Jahren der mehratomigen Alkohole hingegeben haben, mufs es einigermafsen befremden, wie wenig Aufmerksamkeit bisher den mehrsäurigen Basen geschenkt worden ist. Allerdings liegen bereits manche dankenswerthe Beobachtungen vor, allein sie sind vereinzelt und die Thatsachen, auf welche sie sich beziehen, können kaum für mehr als zufälligen Erwerb gelten. Im wissenschaftlichen Sinn als Klasse gedacht und in ihren Beziehungen zu anderen Körpergruppen gefafst, sind die mehratomigen Basen bis jetzt unbearbeitet geblieben. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindungen und über die Bedingungen, unter denen sie sich bilden mufsten, konnte kein Zweifel herrschen. Wenn sich aus einem Wassermolecül, je nach der Natur des wasserstoffvertretenden einatomigen Radicales, ein einatomiger Alkohol, eine einbasische Säure, eine einsäurige Base entwickeln kann, so mufste es auch gelingen, durch geeignet gewählte mehratomige Radicale mehrere Wassermolecüle zu einer mehrsäurigen Base zu verschmelzen, ebenso wie der Eintritt anderer mehratomiger Radicale die Bildung mehratomiger Alkohole und mehrbasischer Säuren bedingt. Es kam nur darauf an, den Gedanken durch den Versuch zu verwirklichen.

Handgerechtes Baumaterial für die Construction dieser Gruppe schien sich unzweideutig in den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aethylens und seiner Homologen zu bieten. In ähnlicher Weise, wie ich in früheren Jahren die entsprechenden Aethylverbindungen bei der Behandlung mit Ammoniak in die einsäurigen Aethylbasen hatte übergehen sehen, durfte ich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Aethylenkörper die Bildung der zweisäurigen Basen mit Sicherheit erwarten.

Ueber die Körper, welche sich in dieser Reaction bilden, sind bereits früher Untersuchungen von Cloëz *) und nachher von Natanson **) veröffentlicht worden, deren Ergebnisse auf den ersten Blick wenigstens meinem Beginnen nur wenig Erfolg versprachen. Allein man braucht diese Arbeiten nur mit Aufmerksamkeit zu verfolgen, um alsbald die Ueberzeugung zu gewinnen, dafs zu der Zeit, in welcher die gedachten Forschungen angestellt wurden, die richtige Beleuchtung fehlte, um die wahre Natur der beobachteten Verbindungen erkennen zu lassen.

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen und es ist mir im Laufe derselben gelungen, meine Vermuthungen experimentell zu bethätigen. Gleichwohl bietet die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aethylens unerwartete Schwierigkeiten, ganz abgesehen von den Verwickelungen, welche die Theorie im Voraus bezeichnet und auf welche ich daher vorbereitet sein mufste.

Fassen wir für einen Augenblick die Chancen einer solchen Reaction ins Auge, wie sie sich z. B. zwischen dem Aethylendibromid und dem Ammoniak zu gestalten ver-

*) Instit. 1853, p. 213.

**) Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 291.

sprachen. Gerade wie das Bromäthyl, auf ein Ammoniakmolecül wirkend, die Bildung der vier Bromide :

$$[(C_2H_5)\ H_3N]Br$$
$$[(C_2H_5)_2H_2N]Br$$
$$[(C_2H_5)_3H\ N]Br$$
$$[(C_2H_5)_4\ \ N]Br$$

bedingt, liefs sich erwarten, dafs das Aethylendibromid, durch Wechselwirkung mit zwei Ammoniakmolecülen, vier zweiatomige Bromüre :

$$[(C_2H_4)''\ H_6N_2]''Br_2$$
$$[(C_2H_4)''_2H_4N_2]''Br_2$$
$$[(C_2H_4)''_3H_2N_2]''Br_2$$
$$[(C_2H_4)''_4\ \ N_2]''Br_2$$

erzeugen werde. Allein hiermit ist die Reihe der Verbindungen, welche sich im Sinn unserer gegenwärtigen Auffassung der zweiatomigen Alkohole bilden können, keineswegs abgeschlossen.

Es erhellt aus den Untersuchungen von Wurtz, dafs der Uebergang des Aethylendibromids in Aethylenalkohol — durch Vermittelung von Wasser gedacht — nicht in einem Sprunge erfolgt, insofern ein Zwischenglied existirt, welches noch die Hälfte des Broms enthält.

Aethylen-dibromid	Intermediäres Bromid	Aethylen-alkohol
$C_2H_4\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}Br\\HO\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}HO\\HO.\end{cases}$

Es war nicht unwahrscheinlich, dafs sich die Bromverbindung des Aethylens unter geeigneten Bedingungen auch gegen Ammoniak einatomig verhalten werde, und es stand mithin die Bildung einer weiteren Reihe von Verbindungen in Aussicht, in denen das einatomige Radical C_2H_4Br an die Stelle des Wasserstoffs einrückt :

$$[(C_2H_4Br)\,H_3N]Br$$
$$[(C_2H_4Br)_2H_2N]Br$$
$$[(C_2H_4Br)_3H\,N]Br$$
$$[(C_2H_4Br)_4\quad N]Br.$$

Fand überdiefs die Reaction in Gegenwart von Wasser statt, so liefs sich weiter annehmen, dafs das Brom, ganz oder theilweise als Bromwasserstoffsäure eliminirt, durch den Molecularrest des Wassers vertreten werden würde. Ganz abgesehen von gemischten brom- und sauerstoffhaltigen Verbindungen, mufste man auf die Entstehung von Körpern gefafst sein, in welchen ein Radical $C_2H_4HO = C_2H_5O$ einatomig fungiren würde.

$$[(C_2H_5O)\,H_3N]Br$$
$$[(C_2H_5O)_2H_2N]Br$$
$$[(C_2H_5O)_3H\,N]Br$$
$$[(C_2H_5O)_4\quad N]Br.$$

Erinnert man sich endlich der den Aethylenverbindungen eigenen Neigung, in Gegenwart von Alkalien in Vinylproducte zu zerfallen, so durfte man ferner der Bildung einer Reihe

$$[(C_2H_3)\,H_3N]Br$$
$$[(C_2H_3)_2H_2N]Br$$
$$[(C_2H_3)_3H\,N]Br$$
$$[(C_2H_3)_4\quad N]Br$$

gewärtig sein, und es bot sich somit die unerquickliche Aufgabe, beiläufig *sechszehn* Ammoniake aus einer Unmasse von Bromammonium herauszuarbeiten.

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung des Aethylendibromids auf das Ammoniak, welche ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde, bin ich allerdings nicht auf alle diese Verbindungen gestofsen, allein statt der fehlenden haben sich neue Producte ergeben, deren Bildung unter den vorhandenen Bedingungen bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse sich kaum voraussehen liefs. Ohne auf diese

Producte für den Augenblick näher einzugehen, will ich nur bemerken, dafs mich die Verwickelungen dieser Reaction bestimmten, statt des Ammoniaks das Aethylamin, das Diäthylamin und endlich das Triäthylamin auf das Aethylendibromid einwirken zu lassen. Es war vorauszusehen, dafs sich mit der fortschreitenden Substitution des Aethyls für den Wasserstoff im Ammoniak die Umsetzung vereinfachen, die Zahl der gebildeten Producte verringern mufste.

Während das Ammoniak, abgesehen von allen secundären Reactionsproducten, nicht weniger als *sechzehn* Verbindungen zu liefern vermochte, konnten sich aus dem Aethylamin nicht mehr als *zwölf*, aus dem Diäthylamin nur *acht* Verbindungen bilden, während sich die Zahl der unter günstigen Bedingungen aus der Wechselwirkung zwischen Triäthylamin und Aethylendibromid hervorgehenden Salze auf *vier* beschränken mufste. Die Erfahrung hat innerhalb gewisser Grenzen diese Vermuthung bestätigt. Gleichwohl hat mich der Versuch mit dem Triäthylamin, in dessen Verhalten ich die einfachste und schärfste Lösung meiner Aufgabe zu finden gehofft hatte, unbefriedigt gelassen, insofern ich in diesem Processe bis jetzt nur *drei* von den *vier* theoretisch möglichen Verbindungen zu erhalten vermochte.

Erst als ich den Versuch in der Phosphorreihe wiederholte, erst als ich statt des Triäthylamins die analoge Phosphorbase in den Kreis der Untersuchung zog, gestalteten sich die Resultate zu einem reinen, von Zufälligkeiten ungetrübten Ausdruck der Theorie. In dem Verhalten zum Aethylendibromid bekunden sich die scharf gezeichneten Charactere des Triäthylphosphins in willkommener Weise, und in den aus dieser Wechselwirkung entstehenden Producten treten uns die eigenthümlichen Beziehungen zwischen den einatomigen und zweiatomigen Basen in einer Klarheit und Allgemeinheit entgegen, wie ich sie in keiner Reaction der

Stickstoffreihe wieder gefunden habe. Es war die Glätte dieser Reactionen, welche es wünschenswerth erscheinen liefs, eine umfassendere Untersuchung der mehratomigen Basen im Allgemeinen mit der Beschreibung der Phosphorkörper zu eröffnen.

Aethylengruppe.

Einwirkung des Aethylendibromids auf das Triäthylphosphin.

Vermischt man die beiden Körper in nicht allzugrofsen Mengen, so trübt sich die Flüssigkeit, ohne dafs sich die Einwirkung durch Wärmeentwickelung bekundete. Aus der sich selbst überlassenen Mischung setzen sich nach einigen Stunden weifse Krystalle ab und die Krystallbildung dauert fort, bis endlich die ganze Flüssigkeit zu weifser Salzmasse erstarrt ist. Die Bildung von Krystallen erfolgt augenblicklich, wenn man die Mischung auch nur ganz gelinde erwärmt; es vollendet sich alsdann eine stürmische Reaction, welche leicht einen Theil der gebildeten Salze aus dem Gefäfse schleudert. Wenn man nach etwas gröfserem Mafsstabe in lufterfüllten Kolben arbeitet, so ist die durch Oxydation der Phosphorbase beim Umschütteln entwickelte Wärme nicht selten hinreichend, die Reaction einzuleiten. Für die Darstellung beträchtlicherer Mengen der weifsen Krystalle habe ich es zweckmäfsig gefunden, dem Triäthylphosphin sein doppeltes Volum Aether zuzusetzen, die ätherische Lösung in einem kohlensäureerfüllten Ballon mit dem Bromäthylen zu vermischen und die Flüssigkeit im Wasserbade zu erhitzen, indem ich Sorge trug, das Verdampfende, durch einen umgekehrten Kühlapparat verdichtet, in den Kolben zurückzuführen. Oder die Mischung von Triäthylphosphin, Bromäthylen und Aether wird in lange, vorher ausgezogene, koh-

säureerfüllte Röhren gegeben und diese nach dem Zuschmelzen während einiger Stunden in siedendes Wasser gestellt. Da das Bromäthylen im Verhältnifs zum Triäthylphosphin nur geringen Werth besitzt, habe ich, als ich das Studium dieser Reaction begann, die erstere Substanz stets in grofsem Ueberschusse angewendet. Das Triäthylphosphin wird von dem Bromäthylen rasch gebunden; man erkennt, dafs die Reaction vollendet ist, wenn sich in der Mischung durch Schwefelkohlenstoff keine freie Phosphorbase mehr nachweisen läfst. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, werden die gebildeten Bromide auf ein Filter geworfen und die Krystalle eine Zeit lang mit wasserfreiem Aether, in dem sie ganz unlöslich sind, gewaschen, um anhängendes überschüssiges Bromäthylen zu entfernen.

Die gebildeten Bromide lösen sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser und Weingeist; sie lösen sich etwas weniger leicht in siedendem absolutem Alkohol; beim Erkalten dieser Lösung werden ausgebildetere Krystalle erhalten, welche eine gelinde Neigung zeigen an der Luft zu zerfliefsen, sich aber ohne Zersetzung bei 100° trocknen lassen. Die Analyse der Krystalle, so wie ihr Verhalten zu Reagentien, zeigten unzweideutig, dafs sich bei der Einwirkung des Bromäthylens auf Triäthylphosphin zum wenigsten zwei Bromide bilden. Bei der Brombestimmung mittelst salpetersauren Silbers in, durch successive Krystallisation aus Alkohol gereinigten, Präparaten verschiedener Darstellung ergaben sich nämlich folgende Bromprocente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Brom	32,10	29,58	28,30	28,05	27,46	27,30	27,15	26,85	25,94.

Durch weiteres Umkrystallisiren verminderte sich der durch Silbernitrat fällbare Bromgehalt nicht weiter.

Die vollständige Analyse der durch vielfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigten Krystalle, welche

weiter unten einen Platz finden soll, hat mich zu dem einfachen Ausdrucke *)

$$C_8H_{19}PBr_2 = C_6H_{15}P + C_2H_4Br_2$$

geführt, aus dem hervorgeht, dafs der Körper durch Zusammenlegung eines Triäthylphosphinmolecüls mit einem Molecüle der Bromverbindung entstanden ist.

Die Reindarstellung der zweiten, mit Silbernitrat einen gröfseren Bromgehalt ergebenden Substanz, welche in der Mutterlauge der vorigen Verbindung bleibt, ist etwas umständlicher. Da ich in der Einzelbeschreibung auf diesen Körper zurückkommen mufs, so genüge es hier, um den allgemeinen Character der in Frage stehenden Reaction festzustellen, die Formel anzuführen, zu welcher ich bei seiner Untersuchung gelangt bin. Die Analyse dieses Bromids, sowie einer ganzen Reihe aus ihr hervorgehender Körper, stellt sich in dem Ausdrucke

$$C_{14}H_{34}P_2Br_2 = 2\,C_6H_{15}P + C_2H_4Br_2$$

dar, welcher eine Verbindung von zwei Triäthylphosphinmolecülen mit einem Molecüle Bromäthylen bezeichnet.

Aus dem Gesagten erhellt das eigentliche Wesen dieser Reaction. Offenbar sind hier zwei auf einander folgende Phasen zu unterscheiden, je nachdem das Bromäthylen entweder *ein* oder *zwei* Molecüle Triäthylphosphin fixirt. Es können gleichzeitig secundäre Producte bei dieser Umbildung auftreten; sie mögen vor der Hand aufser Betrachtung bleiben, da ich im Verlauf der Abhandlung auf dieselben zurückkommen werde; es verdient aber schon jetzt hervorgehoben zu werden, dafs, wenn man mit reinen Substanzen und unter den angegebenen Bedingungen arbeitet, fast nur die beiden genannten Bromide erhalten werden.

*) H = 1; O = 16; S = 32; C = 12 u. s. w.



Diese beiden Körper sind die Ausgangspunkte zweier grofsen Gruppen von Verbindungen geworden, welche als *Reihe der einatomigen* und *Reihe der zweiatomigen Verbindungen* unterschieden werden mögen.

Ich gehe sogleich zur näheren Charakterisirung der einzelnen Glieder dieser Reihen über.

Reihe der einatomigen Verbindungen.

Monophosphonium-Verbinbungen.

Salze des Bromoäthyltriäthylphosphoniums.

Bromoäthyltriäthylphosphoniumbromid. — Mit diesem Namen bezeichne ich den krystallinischen Körper, welcher durch Vereinigung von einem Molecül Bromäthylen und einem Molecül Triäthylphosphin entsteht. Die Darstellung desselben ist bereits in dem vorhergehenden Paragraphen gegeben. Er ist das Hauptproduct der Reaction, wenn man das Bromäthylen im Ueberschufs anwendet. Die Gleichung

$$C_2H_4Br_2 + C_6H_{15}P = C_8H_{19}PBr_2$$

verlangt beiläufig 1 Vol. Bromäthylen und 1,5 Vol. Triäthylphosphin, allein auch bei Anwendung eines weit gröfseren Volumens der Bromverbindung bildet sich *in der Wärme* bei Gegenwart sowohl als bei Abwesenheit von Aether oder Alkohol stets eine nicht unbeträchtliche Menge des zweiten Bromids. Nur wenn man einen aufserordentlich grofsen Ueberschufs von Bromäthylen *bei gewöhnlicher Temperatur* auf das Triäthylphosphin einwirken läfst, kann die Bildung des zweiten Bromids vollkommen vermieden werden. Bei so geleiteter Reaction, welche wenigstens 24 Stunden zu ihrer Vollendung bedarf, entwickelt sich stets eine beträchtliche Menge Gas, welche man nicht beobachtet, wenn die Substanzen mit einander erhitzt werden.

Wegen der fast unvermeidlichen Beimengung des zweiten Bromids ist es nöthig, das rohe Product zum Zwecke der Reinigung wenigstens drei- bis viermal aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Bei der letzten Krystallisation setzt man der Alkohollösung zweckmäfsig ein geeignetes Volumen Aether zu; es werden alsdann beim Stehen nicht selten gesonderte, wohlausgebildete Krystalle erhalten, welche sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen und erst bei etwa 235° unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und fortschreitender Zersetzung schmelzen. Auf die oben angegebene Weise gereinigt hat das Bromid bei der Analyse folgende Zahlen gegeben :

I. 0,5630 Grm. Bromid gaben 0,6521 Grm. Kohlensäure und 0,3173 Grm. Wasser.

II. 0,4926 Grm. Bromid, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,3004 Grm. Bromsilber.

Ein einfacher Versuch zeigte, dafs salpetersaures Silber nur einen Theil des Broms aus dieser Verbindung ausfällt. Als die Flüssigkeit, welche von dem durch Silbernitrat gefällten Bromsilber abfiltrirt worden war, zur Entfernung des überschüssigen Silbers mit kohlensaurem Natrium versetzt und eingedampft wurde, lieferte der mit Kalk geglühte Rückstand, in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber behandelt, eine neue Quantität Bromsilber. Ich versuchte daher des ganzen Bromgehaltes durch frischgefälltes Silberoxyd habhaft zu werden, ein Verfahren, das mir bei früheren ähnlichen Fällen gute Dienste geleistet hatte. Der Erfolg bestätigte meine Erwartung; durch Digestion mit Silberoxyd wird alles Brom eliminirt und es zeigt sich, dafs salpetersaures Silber nur gerade die Hälfte des Broms aus dem Salze abscheidet.

III. 1,8445 Grm. Bromid, mit Silberoxyd digerirt, gaben nach Entfernung des überschüssigen Silberoxyds mittelst Salpetersäure 2,2635 Grm. Bromsilber.

Aus diesen Daten entwickelt sich der bereits oben angeführte Ausdruck

$$C_8H_{19}PBr_2,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

	Theorie			Versuch		
				I.	II.	III.
C_8	96	31,37		31,59	—	—
H_{19}	19	6,21		6,26	—	—
P	31	10,14		—	—	—
Br	80	26,14	52,28	—	25,94	52,22
Br	80	26,14		—	—	
	306	100,00.				

Die Interpretation der in Frage stehenden Verbindung bietet keine Schwierigkeit. Die Krystalle stellen offenbar das Bromid eines Monophosphoniums dar, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl vertreten sind, während sich dem vierten Aequivalent Wasserstoff ein secundäres Molecül C_2H_4Br — monobromirtes Aethyl, Bromoäthyl wenn man will — substituirt hat. Die Molecularformel

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$$

veranschaulicht die Constitution dieses Salzes.

Ich habe bereits oben bemerkt, dafs das Bromid zuweilen in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Die Krystallform ist das Rhombendodekaëder. Quintino Sella berichtet über seine Messungen Folgendes :

„Monometrisches System.

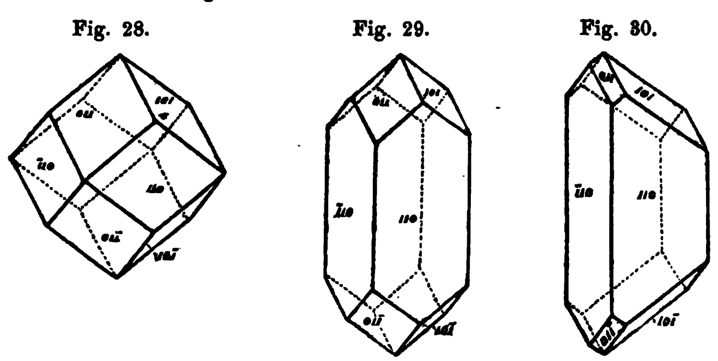
Beobachtete Formen :

110. (Fig. 28.)

Winkel	berechnet	beobachtet
110, $\bar{1}$10	= 90° 0′	89° 45′
110, 101	= 60 0	59 45
110, 01$\bar{1}$	= 60 0	60 4

Winkel	berechnet	beobachtet
110, 011	= 60° 0′	59° 34′
110, 10$\bar{1}$	= 60 0	60 19
$\bar{1}$10, 011	= 60 0	60 3
1$\bar{1}$0, 101	= 60 0	60 4

Die Krystalle sind bisweilen dergestalt verlängert, dafs sie das Aussehen von dimetrischen Krystallen annehmen (Fig. 29). Bisweilen ist eine der Flächen $\bar{1}$10 weit mehr entwickelt als die parallele Fläche 1$\bar{1}$0 (Fig. 30), so dafs kaum mehr als die Hälfte des Krystalls (Fig. 29) vorhanden ist. Häufig sind die Flächen parallel mit den Kanten des Rhombendodekaëders gestreift.

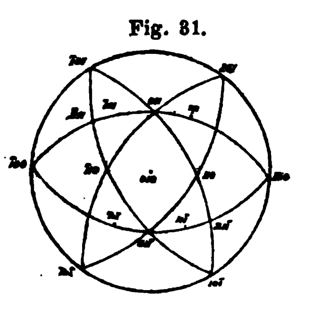

Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30.

Die Flächen zeigen Fettglanz. Die Krystalle sind ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Ihre Härte ist geringer als die des Gypses.“

Behandelt man das Bromid in der Kälte mit Silbersalzen, so wird das aufserhalb der Phosphoniumklammer stehende Brommolecül durch die mit dem Silber verbundenen Säureradicale ersetzt, während das zu dem Phosphonium gehörige Brom unangetastet bleibt. Man erhält auf diese Weise die Salze des neuen Metalls, welche Neigung zeigen, sich mit überschüssigem Silbersalz zu Doppelverbindungen zu einigen. Das *Chlorid* und das *Nitrat*, durch Chlorsilber und salpetersaures Silber aus dem Bromid dargestellt, sind in Wasser

Winkel		berechnet	beobachtet
100, 010	=	90° 0′	—° —′
100, 110	=	45 55	45 57
100, 101	=	55 59	55 51
100, $\bar{1}$01	=	122 40	122 40
100, 011	=	89 12	89 12
100, 111	=	60 50	61 1
100, $\bar{1}$11	=	117 56	117 50
100, $\bar{2}$11	=	137 4	136 54
010, 110	=	44 5	—
010, 101	=	90 0	—
010, $\bar{1}$01	=	90 0	—
010, 011	=	55 49	55 49
010, 111	=	60 37	—
010, $\bar{1}$11	=	60 14	—
010, $\bar{2}$11	=	67 30	—
110, $\bar{1}$10	=	88 11	88 7
110, 101	=	67 6	67 8
110, $\bar{1}$01	=	112 3	111 53
110, 011	=	65 35	65 29
110, 01$\bar{1}$	=	66 48	66 50
110, 111	=	46 15	46 6
110, $\bar{1}$1$\bar{1}$	=	89 14	—
110, $\bar{1}$11	=	88 15	—
110, 11$\bar{1}$	=	46 57	—
110, $\bar{2}$11	=	103 33	—
110, 21$\bar{1}$	=	88 21	—
101, $\bar{1}$01	=	66 41	66 49
101, 011	=	46 6	46 2
101, 111	=	29 23	29 18
101, $\bar{1}$11	=	69 54	—
101, $\bar{2}$11	=	86 42	—
$\bar{1}$01, 011	=	46 28	46 24
$\bar{1}$01, 111	=	69 49	—
$\bar{1}$01, $\bar{1}$11	=	29 46	—
$\bar{1}$01, $\bar{2}$11	=	29 36	—

Fig. 31.



Winkel		berechnet	beobachtet
011, 01$\bar{1}$	=	111° 38′	111° 37′
011, 111	=	28 22	28 11
011, $\bar{1}1\bar{1}$	=	109 11	—
011, $\bar{1}$11	=	28 44	28 36
011, 11$\bar{1}$	=	108 36	—
011, $\bar{2}$11	=	47 52	47 42
011, 21$\bar{1}$	=	108 56	—
111, $\bar{1}1\bar{1}$	=	121 14	121 23
111, $\bar{1}$11	=	57 7	56 49
111, 11$\bar{1}$	=	93 12	—
111, $\bar{2}$11	=	76 14	75 53
111, 21$\bar{1}$	=	82 5	—
$\bar{1}$11, 11$\bar{1}$	=	120 28	—
$\bar{1}$11, $\bar{2}$11	=	19 7	19 4
$\bar{1}$11, 21$\bar{1}$	=	124 23	—
$\bar{2}$11, 21$\bar{1}$	=	134 59	—

Nach Naumann :

$$a : b : c = 0{,}6580 : 1 : 0{,}9685 ; \quad \gamma = 89^0\ 2'.$$

Beobachtete Formen :

$\infty P \infty$, $(\infty P \infty)$, ∞P, $P \infty$, $- P \infty$, $(P \infty)$, P, $-P$, $2 P 2$.

Nach Weifs :

$$a : b : c = 1 : 0{,}9685 : 0{,}6580 ; \quad aoc = 90^0\ 58'.$$

Beobachtete Formen :

$a : \infty b : \infty c$; $\infty a : b : \infty c$; $a : b : \infty c$; $a : \infty b : c$; $-a : \infty b : c$; $\infty a : b : c$; $a : b : c$; $-a : b : c$; $-\frac{1}{2} a : b : c$.

Nach Levy :

$$MM = 88^0\ 11'; \quad MP = 90^0\ 40'; \quad b : h = 1 : 0{,}4726.$$

Beobachtete Formen :

h', g', M, o', a', e', $d^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, a_3.

Fig. 32.

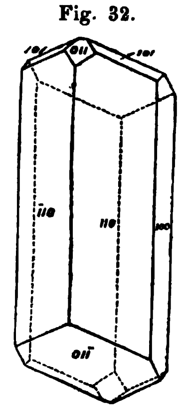


Fig. 33.

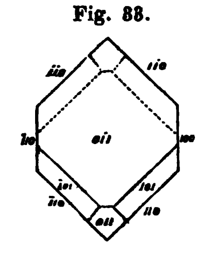
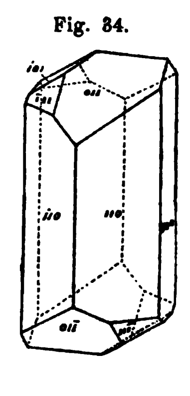


Fig. 34.



Beobachtete Combinationen :

110, 011, 100; 101, $\bar{1}01$ (Fig. 32, 33).
110, 011; 100, $\bar{1}11$, $\bar{1}01$ (Fig. 34).
110, 011; 100, $\bar{1}11$, $\bar{1}01$, $\hat{2}11$ (Fig. 35).
110, $\bar{1}11$; 100, $\bar{1}01$, 011, 111 (Fig. 36).
110, 011; 100, 111; 101, $\bar{1}11$, $\bar{2}11$ (Fig. 37).
110, 011, 100; 010, 011, $\bar{1}01$, $\bar{2}11$ (Fig. 38, 39).

Fig. 35.

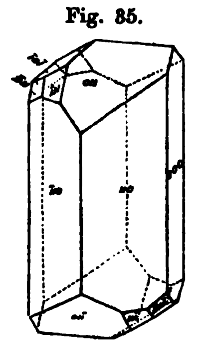
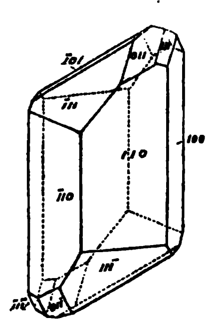


Fig. 36.



Die Flächen 011 sind häufig sehr ungleich ausgebildet, wie man diefs aus Fig. 32 und 33 und gleichfalls aus Fig. 38 und 39 ersieht; unter diesen Umständen können einige Flächen der Formen 111, $\bar{1}11$, 211 verschwinden, wie aus Fig. 38 und 39 erhellt.

Fig 37.

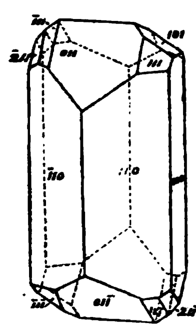


Fig. 38.

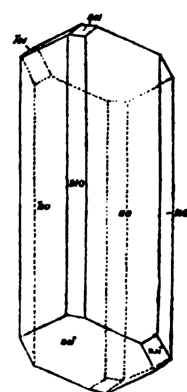
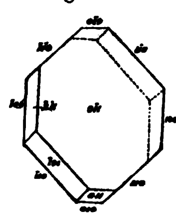


Fig. 39.



Spaltungsflächen : 100, 110.

Die Krystalle zeigen Glasglanz. Kleinere Krystalle sind orangegelb; gröfsere orangeroth.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel mit der Symmetrieaxe [010], denn es lassen sich durch die Flächen des Prismas 110 Ringe beobachten, deren Mittelpunkte symmetrisch um [010] gruppirt sind. Die Hauptmittellinie ist perpendicular auf [010]".

Goldsalz. — Hellgelbe, in kaltem Wasser schwerlösliche, umkrystallisirbare Nadeln.

0,2394 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,0841 Grm. Gold.

Die Formel

$$C_8H_{19}BrPAuCl_4 = [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Cl, AuCl_3$$

verlangt folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Phosphonium	226	40,00	—
1 „	Gold	197	34,87	35,12
4 „	Chlor	142	25,13	—
1 „	Golddoppelsalz	565	100,00.	

Ich habe mich vergeblich bemüht, das den Salzen entsprechende Oxyd

$$C_8H_{20}BrPO = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\} O$$

darzustellen. Bei der Analyse des Bromids wurde bereits angeführt, dafs dieses Salz mit Silberoxyd behandelt seinen ganzen Bromgehalt verliert. Versetzt man die von dem Silbersalze abfiltrirte caustische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid, so erhält man nicht mehr das schwerlösliche, in den characteristischen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz; erst nach beträchtlichem Eindampfen setzt die Flüssigkeit wohlausgebildete rothgelbe Octaëder ab, welche einer andern Base angehören. Zu ganz ähnlichem Ergebnifs führt der Versuch, die Base mittelst Baryt aus dem schwefelsauren Salze abzuscheiden. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums bleibt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche gleichfalls nur noch das octaëdrische Platinsalz liefert, während die Gegenwart von Brombaryum in der Lösung die Umbildung des ursprünglichen Molecularsystems andeutet. Die Elimination des zweiten Bromäquivalents durch Silbersalze, welche in alkalischen Flüssigkeiten augenblicklich und vollkommen erfolgt, kann auch in neutralen und selbst in sauren Lösungen durch anhaltendes Kochen, obwohl immer nur langsam und unvollständig, bewirkt werden. Behandelt man das Bromid mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silber, so fällt beim Kochen und Verdampfen der filtrirten Lösung eine neue Menge Bromsilber aus, allein selbst nach längerem Sieden bleibt eine grofse Menge von Brom latent, welche sich sogleich zu erkennen giebt, wenn man die Flüssigkeit von Neuem filtrirt und dann mit Ammoniak schwach übersättigt; alsbald fällt der ganze Bromgehalt als Bromsilber nieder. Diefs Verhalten ist in vielen Fällen ein characteristisches Kennzeichen dieser Verbindung, welches ich häufig

angewendet habe, um mich von ihrer Gegenwart zu überzeugen. Es verdient bemerkt zu werden, dafs die fixen caustischen Alkalien nur geringe Einwirkung auf das bromoäthylirte Bromid zeigen. Die wässerige Lösung desselben wird durch die Alkalien in der Kälte unverändert krystallinisch gefällt und erst bei langem Kochen treten Veränderungen ein, wahrscheinlich tiefgreifender Art. Ihre Natur ist mir unbekannt. — Die Krystalle können mit alkoholischer Kalilösung anhaltend ohne Zersetzung gekocht werden. Auch durch längere Digestion des Bromids mit Wasser oder Alkohol bei 100° wird keine Veränderung hervorgebracht.

Salze des Oxäthyltriäthylphosphoniums.

Jodid. — Neutralisirt man die caustische Flüssigkeit, welche sich bei der Behandlung des bromo-äthylirten Phosphoniumbromids mit Silberoxyd bildet, mit Jodwasserstoffsäure, so wird beim Verdunsten der Lösung ein in langen Nadeln krystallisirendes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Jodid erhalten, welches sich am schönsten auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung ausscheidet. Man versetzt mit Aether bis die Flüssigkeit opalisirt und läfst dann langsam krystallisiren; ist zu viel Aether angewendet worden, so schlägt sich das neue Jodid als Oel nieder, welches nur allmälig krystallinisch erstarrt. Bei 100° färbt sich das Salz; es mufs daher im *leeren Raume* getrocknet werden.

I. 0,3008 Grm. Jodid gaben 0,3615 Grm. Kohlensäure und 0,1890 Grm. Wasser.

II. 0,4665 Grm. Jodid gaben 0,5760 Grm. Kohlensäure und 0,2832 Grm. Wasser.

III. 0,3705 Grm. Jodid lieferten 0,299 Grm. Jodsilber.

IV. 0,2970 Grm. Jodid lieferten 0,2427 Grm. Jodsilber.

V. 0,4080 Grm. Jodid lieferten 0,3344 Grm. Jodsilber.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_8H_{20}OPJ = [(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]J,$$

welche folgende Werthe erheischt :

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	96	33,10	32,84	33,67	—	—	—
H_{20}	20	6,90	6,99	6,74	—	—	—
O	16	5,51	—	—	—	—	—
P	31	10,69	—	—	—	—	—
J	127	43,80	—	—	43,62	44,16	44,28
	290	100,00.					

Die Umbildung des bromo-äthylirten Phosphoniums erfolgt also ganz in der Weise, wie es sich der Analogie gemäfs erwarten liefs; das Brom wird als Bromsilber eliminirt und an seine Stelle tritt der Molecularrest des Wassers.

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2AgBr + \left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_3C_2H_5OP]\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Hydrat. — Die caustische Lösung des Oxydes zeigt im Allgemeinen das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen. Ueber Schwefelsäure verdickt sich die Lösung zu einer syrupartigen, äufserst zerfliefslichen Masse, aus welcher die Base auf Zusatz von Kalilauge in Oeltröpfchen ausgeschieden wird. Characteristisch ist ihre Zerlegung in der Wärme. Bei ziemlich hoher Temperatur spaltet sie sich in Triäthylphosphinoxyd, Aethylen und Wasser.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3(C_2H_5O)P\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Das Triäthylphosphinoxyd wurde durch die Analyse des Platinsalzes, das Aethylen als Bromverbindung nachgewiesen. Obige Gleichung bezeichnet das Endresultat der Wärmewirkung, welchem verschiedene Zwischenumsetzungen vorangehen, auf welche ich in einem späteren Paragraphen dieser Abhandlung zurückkommen werde.

Bromid. — Aeufserst löslich, über Schwefelsäure zu undeutlicher Krystallmasse eintrocknend.

Chlorid. — Diese Verbindung gleicht in jeder Beziehung dem Bromid. Beide Salze bilden leicht Doppelverbindungen mit Jod und Bromzink. Das Chlorid erleidet unter dem Einflusse des Phosphorpentabromids und des Phosphorpentachlorids bemerkenswerthe Umbildungen, welche ich weiter unten näher betrachten werde.

Ueberchlors. Salz. — In kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Blättchen.

Ich habe keines dieser Salze analysirt, insofern die Zusammensetzung dieser Reihe von Verbindungen durch die Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes hinreichende Bestätigung gefunden hat.

Platinsalz. — Sättigt man die alkalische Lösung, aus welcher das Jodid erhalten wurde, mit Chlorwasserstoffsäure, so wird auf Zusatz von Platinchlorid beim Abdampfen das bereits oben erwähnte, in vollendeten Octaëdern — deren Messung ich weiter unten mittheile — krystallisirende Platinsalz erhalten. Es ist in heifsem Wasser leichtlöslich und läfst sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Seine Zusammensetzung ist

$$C_8H_{20}OPPtCl_3 = [(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Cl,\ PtCl_2,$$

wie sich aus folgenden Analysen ergiebt.

I. 0,4626 Grm. Platinsalz gaben 0,4510 Grm. Kohlensäure und 0,2217 Grm. Wasser.

II. 0,5278 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geglüht, gaben 0,1408 Grm. Platin und 0,6175 Grm. Chlorsilber.

III. 0,5195 Grm. Platinsalz gaben 0,1405 Grm. Platin und 0,6110 Grm. Chlorsilber.

IV. 1,3105 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,3522 Grm. Platin.

Die analysirten Salze waren sämmtlich von verschiedener Darstellung. Das zu Analyse IV verwendete war unter be-

sonderen Bedingungen erhalten worden, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	26,07	26,58	—	—	—
H_{20}	20	5,43	5,32	—	—	—
O	16	4,35	—	—	—	—
P	31	8,42	—	—	—	—
Pt	98,7	26,81	—	26,68	27,04	26,87
Cl	106,5	28,92	—	28,94	29,08	—
	368,2	100,00.				

Folgendes sind die Details von Sella's Messungen :

„Monometrisches System :

Beobachtete Formen :

111 (Fig. 40).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
$111, 11\bar{1}$	=	70° 32′	70° 7′
$11\bar{1}, \bar{1}1\bar{1}$	=	70 32	70 33
$\bar{1}1\bar{1}, \bar{1}11$	=	70 32	70 16
$\bar{1}11, 111$	=	70 32	71 4
$111, \bar{1}1\bar{1}$	=	109 28	109 32
$\bar{1}11, 11\bar{1}$	=	109 28	109 44

Fig. 40.

Die Octaëder sind meist klein; ihre Farbe ist orange-gelb. Die Krystalle zeigen keine Einwirkung auf polarisirtes Licht.“

Goldsalz. — Goldgelbe Nadeln, schwerlöslich in siedendem Wasser, in unzureichender Menge desselben zu durchsichtigem gelbem Oele schmelzend; ohne Zersetzung umkrystallisirbar; durch Goldchlorid aus mäfsig concentrirter Lösung des Chlorids gefällt.

0,630 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,2475 Grm. Gold,

entsprechend der Formel

$$C_8H_{20}OPAuCl_4 = [(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Cl, AuCl_3.$$

Theorie				Versuch
1 Aeq.	Phosphonium	163	32,48	—
1 „	Gold	197	39,24	39,28
4 „	Chlor	142	28,28	—
1 „	Goldsalz	502	100,00.	

Ich habe bereits der Umwandlung gedacht, welche das Chlorid des oxäthylirten Phosphoniums unter dem Einflusse des Phosphorpentabromids erleidet. Beide Körper wirken mit aufserordentlicher Heftigkeit auf einander ein; es entwickeln sich Phosphoroxybromid und Bromwasserstoffsäure und der Rückstand enthält nunmehr das Chlorid des bromäthylirten Phosphoniums, aus welchem die oxäthylirte Verbindung entstanden war.

$$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Cl + PBr_5 = POBr_3 + HBr + [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Cl.$$

Nichts ist leichter, als diesen Uebergang, der für die Theorie von grofsem Interesse ist, durch den Versuch zu bethätigen. Hat man das Oxybromid und den Ueberschufs von Pentabromid so weit als thunlich durch Abdampfen entfernt, so erhält man auf Zusatz von Platinchlorid ein schwerlösliches noch unreines Platinsalz, welches nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und auf diese Weise gereinigt wird. Wird nun das so gebildete Chlorid mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silber gefällt und das von dem Chlorsilber abfiltrirte Nitrat mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich beim Erwärmen alsbald eine reichliche Menge von Bromsilber aus. Diefs Verhalten characterisirt den bromo-äthylirten Körper. Vermischt man die Lösung des von Silber befreiten Nitrats mit Platinchlorid und krystallisirt den gefällten Platinniederschlag aus siedendem Wasser um, so erscheinen beim Erkalten die prächtigen Nadeln des Platinsalzes des bromo-äthylirten Triäthylphosphoniums. Die Analyse dieses Salzes unterblieb, theilweise weil an und für

sich kein Zweifel über die Natur desselben obwalten konnte, theilweise auch, weil ich Gelegenheit hatte, das Wesen der ganz analogen Reaction zwischen dem *Chlorid* des Oxäthyltriäthylphosphoniums und dem Phosphorpentachlorid durch eine Zahl zu fixiren, welche weiter unten Erwähnung finden wird.

Die Atomgruppe C_2H_5O, welche wir wasserstoffvertretend in dem Salze annehmen, erleidet demnach durch das Phosphorpentabromid ganz dieselbe Veränderung, welche dieselbe, als Bestandtheil des Alkohol gedacht, unter denselben Bedingungen erfahren haben würde.

Zieht man die Leichtigkeit in Erwägung, mit welcher bei der Einwirkung des Silberoxyds das bromo-äthylirte in das oxäthylirte Phosphonium übergeht und die einfache Rückbildung des ersteren aus dem letzteren mittelst Phosphorpentabromid, so öffnen sich dem Versuche zahllose neue Wege, und man zögert, unschlüssig, in welcher Richtung man zuerst vorangehen soll. Bei Betrachtung von Beziehungen, wie sie zwischen dem bromo-äthylirten und dem oxäthylirten Triäthylphosphonium obwalten, wem drängte sich nicht die Wahrnehmung auf, dafs die beiden Wasserstoffvertreter, welche die Verschiedenheit des organischen Metalles bedingen, zu einander in demselben Verhältnifs stehen, wie Bromäthyl und Alkohol, oder Bromacetyl und Essigsäure? Ist dem aber so, welche Mannichfaltigkeit von neuen Körpern stellt diese Beziehung in Aussicht, wollte man selbst nicht weiter gehen, als den Umbildungen Rechnung zu tragen, deren die Atomgruppe C_2H_5O im Alkohol fähig ist? Es würde über die Grenzen, welche ich mir für die vorliegende Abhandlung gezogen habe, hinausführen, wollte ich auf die Beziehungen näher eingehen, welche sich bei der Bearbeitung dieses neuen Gebietes, in das ich noch kaum eingedrungen bin, ergeben. Nur eines Versuches sei hier

noch gedacht, welcher die betrachteten Körper in einem neuen Lichte erscheinen läfst. Die Salze des bromo-äthylirten und des oxäthylirten Triäthylphosphoniums lassen sich als Teträthylphosphoniumsalze betrachten, in denen 1 Molecül Wasserstoff beziehungsweise durch Brom und durch die Atomgruppe HO vertreten ist:

Teträthylphosphoniumbromid	$[(C_2H_4H)(C_2H_5)_3P]Br$
Bromo-äthylirtes Triäthylphosphoniumbromid	$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$
Oxäthylirtes Triäthylphosphoniumbromid	$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br$

und es warf sich die Frage auf, ob sich das bromo-äthylirte Salz nicht einfach in die Teträthylphosphoniumverbindung überführen lassen könne. Diese Umbildung gelingt in der That ohne die geringste Schwierigkeit. Digerirt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des bromo-äthylirten Bromids mit granulirtem Zink, so wird das latente Brom als Bromwasserstoffsäure ausgeschieden, indem sich gleichzeitig für das abgelöste Brom 1 Aeq. Wasserstoff substituirt:

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + H_2 = HBr + [(C_2H_5)_4P]Br.$$

Durch Behandlung der von dem überschüssigen Zink abgegossenen Flüssigkeit mit Silberoxyd wurde Zinkoxyd, Brom und Schwefelsäure entfernt und eine Lösung des Teträthylphosphoniumoxyds erhalten, welche mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt wohlausgebildete Octaëder des Platinsalzes lieferte.

0,4440 Grm. dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w. gaben 0,1240 Grm. Platin.

Der Formel

$$C_8H_{20}PPtCl_3 = [(C_2H_5)_4P]Cl, PtCl_2$$

entsprechen die Werthe:

	Theorie			Versuch
1 Aeq.	Teträthylphosphonium	147,0	41,75	—
1 „	Platin	98,7	28,02	27,93
3 „	Chlor	106,5	30,23	—
1 „	Platinsalz	352,2	100,00.	

Das bei der Analyse erhaltene Chlorid wurde durch successive Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodid verwandelt. Dieses characteristische Salz liefs sich bei sorgfältigster Vergleichung von dem auf die gewöhnliche Weise dargestellten Teträthylphosphoniumjodid nicht unterscheiden.

Wir haben also hier den Fall directer Rückbildung einer Aethylverbindung aus einem Aethylenkörper durch einen einfachen Reductionsprocefs. Aehnliche Umsetzungen würden ohne Zweifel in vielen andern Fällen gelingen; und es ist vielleicht nicht am unrechten Orte, auf das Interesse hinzuweisen, welches die Anwendung dieser Reaction auf die von Wurtz entdeckten intermediären Chlorwasserstoffäther des Glycols bietet. Wahrscheinlich würde diese Verbindung unter dem Einflusse nascenten Wasserstoffs direct in Alkohol übergehen :

$$(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\right. = C_2H_5ClO$$

$$(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right. = C_2H_6O$$

und im Sinne dieser Umsetzung aufgefafst als monochlorirter Alkohol erscheinen.

Es war hauptsächlich die Leichtigkeit, mit der sich eine Teträthylphosphoniumverbindung aus dem bromo-äthylirten Bromid erhalten läfst, welche mich bestimmte, die wasserstoffvertretenden Molecüle C_2H_4Br und C_2H_5O, denen wir in den abgehandelten Verbindungen begegnen, als *Bromoäthyl* und *Oxäthyl* zu bezeichnen. Es war nicht ohne Interesse,

den dieser Bezeichnung zu Grunde liegenden Gedanken experimentell zu prüfen. Wir wissen aus den Versuchen von Regnault, dafs das Aethylendichlorid und das monochlorirte Chloräthyl zwei wesentlich verschiedene Körper sind; nicht minder verschieden sind das Aethylendibromid und das monobromirte Bromäthyl, welches ich gelegentlich dieser Versuche durch die Einwirkung des Broms auf Bromäthyl erhalten habe. Andererseits aber stehen sich die zusammengehörigen Glieder dieser Körperpaare wieder so nahe, dafs beide unter dem Einflusse kräftiger Reagentien nicht selten genau dieselben Producte liefern. Ich darf hier insbesondere an einen interessanten Versuch von Beilstein erinnern, welcher gezeigt hat, dafs das Aethylendichlorid sowohl als das monochlorirte Chloräthyl bei der Behandlung mit alkoholischem Kali dieselbe Umsetzung erleiden, indem beide Verbindungen unter Ausscheidung von Chlorwasserstoffsäure in Vinylchlorid übergehen.

In der Bezeichnung *Bromoäthyltriäthylphosphonium*, welche ich für das bei der Einwirkung des Aethylendibromids auf das Triäthylphosphin gebildete Metall gewählt habe, liegt gewissermafsen die Voraussetzung, dafs sich dieser Körper unter günstigen Bedingungen auch durch Wechselwirkung zwischen dem Triäthylphosphin und dem monobromirten Bromäthyl würde erhalten lassen. Wie weit diese Voraussetzung in dem Versuche Bestätigung findet, werde ich weiter unten zu zeigen Gelegenheit finden.

Salze des Vinyltriäthylphosphoniums.

Bei Beschreibung der Bromoäthyltriäthylphosphoniumsalze habe ich bereits angeführt, dafs diese Verbindungen ihr latentes Brom beim Kochen mit Silbersalzen langsam verlieren. Ich war begierig zu erfahren, ob diese Reaction

dieselbe Metamorphose bedingt, welche der bromo-äthylirte Körper unter dem Einflusse des Silberoxyds erleidet.

Im wasserfreien Zustand wirkt dieser Körper nur langsam auf essigsaures Silber ein. In Gegenwart von Wasser oder Alkohol und bei 100° ist die Umbildung rasch vollendet. Die von dem Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak keinen weiteren Niederschlag mehr, woraus sogleich erhellt, dafs der ganze Bromgehalt ausgetreten ist. Beim Abdampfen entwickelt die Flüssigkeit reichlich Essigsäure; hinreichend concentrirt liefert sie mit Platinchlorid ein octaëdrisches Platinsalz, welches sich durch Umkrystallisiren reinigen läfst.

I. 0,4222 Grm. Platinsalz gaben 0,4203 Grm. Kohlensäure und 0,2017 Grm. Wasser.

II. 0,4215 Grm. Platinsalz von einer zweiten Bereitung gaben 0,4267 Grm. Kohlensäure und 0,1990 Grm. Wasser.

III. 0,9430 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2660 Grm. Platin.

IV. 0,7115 Grm. Platinsalz gaben 0,2015 Grm. Platin

V. 0,3625 Grm. Platinsalz gaben 0,1020 Grm. Platin.

VI. 0,6354 Grm. Platinsalz gaben 0,1785 Grm. Platin.

VII. 0,5585 Grm. Platinsalz gaben 0,1590 Grm. Platin.

VIII. 0,3675 Grm. Platinsalz gaben 0,1025 Grm. Platin und 0,451 Grm. Chlorsilber.

Die Procente, welche sich aus diesen Zahlen ableiten, characterisiren die Verbindung

$$C_8H_{18}PPtCl_3 = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Cl,\ PtCl_2,$$

welche folgende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_8	96	27,41	27,15	27,61	—	—	—	—	—	—
H_{18}	18	5,14	5,30	5,24	—	—	—	—	—	—
P	31	8,85	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	28,19	—	—	28,20	28,33	28,13	28,08	28,47	27,89
Cl_3	106,5	30,41	—	—	—	—	—	—	—	30,39
	350,2	100,00.								

Es erhellt hieraus, dafs die Einwirkung der Silbersalze — jedenfalls des essigsauren Silbers — den bromo-äthylirten Körper anders umbildet, als die des Silberoxyds. Während die letztere die Erzeugung eines oxäthylirten Phosphoniums bedingt, liefert die erstere ein phosphorhaltiges Metall, in welchem 3 Aeq. Aethyl mit 1 Aeq. des Radicals C_2H_3 vereinigt sind, das vielfach mit dem Namen Vinyl bezeichnet worden ist. Das bei der Einwirkung des Silberacetats auf die bromo-äthylirte Verbindung gebildete Product ist somit das essigsaure Vinyltriäthylphosphonium :

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]\end{matrix}\right\}O.$$

Ich habe mich begnügt, Bildung und Zusammensetzung der Vinylverbindung durch oft wiederholte sorgfältige Analyse des in vier verschiedenen Darstellungen erhaltenen Platinsalzes festzustellen. Die Salze des Vinyltriäthylphosphoniums gleichen denen des oxäthylirten Metalls. Ich habe das Jodid dargestellt; es krystallisirt, ist aber selbst in absolutem Alkohol aufserordentlich löslich.

Die Bildung von Vinylverbindungen wurde noch unter verschiedenen anderen Bedingungen wahrgenommen, welche hier nur kurze Erwähnung finden mögen, da die Beobachtung auf minder sicherer experimenteller Grundlage fufst.

Da sich die vinylirte von der oxäthylirten Verbindung einfach durch den Mindergehalt der Elemente eines Wassermolecüls unterscheidet, so lag der Gedanke sehr nahe, dafs sich die Salze des oxäthylirten Phosphoniums unter dem Einflusse der Wärme in vinylirte Phosphoniumsalze verwandeln könnten. Die Erfahrung scheint diese Voraussetzung zu bestätigen. In einem Versuche war das Bromid des bromo-äthylirten Triäthylphosphoniums eine lange Zeit mit Silber-

oxyd gekocht worden. Das Product der Reaction, in der Form eines Platinsalzes der Analyse unterworfen, hat folgende Zahlen gegeben :

I. 0,6956 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geglüht, gaben 0,1985 Grm. Platin und 0,8528 Grm. Chlorsilber.

In einem anderen Versuche, welcher in der Absicht angestellt wurde, das Verhalten der oxäthylirten Base unter dem Einflufs der Wärme zu erforschen, war eine concentrirte Lösung letzterer Base in einer Schale über freiem Feuer eingedampft worden, bis sich eine beträchtliche Menge derselben zersetzt hatte. Der Rückstand wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt; es entstand ein schwerlöslicher amorpher Niederschlag, welchen ich in einem späteren Paragraphen dieser Abhandlung näher betrachten will, und die Mutterlauge lieferte ein octaëdrisches Platinsalz, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt und dann analysirt wurde.

II. 0,4180 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1180 Grm. Platin.

Diese Zahlen characterisiren die Vinylverbindung :

	Theorie		Versuch	
	Vinylverb.	Oxäthylverb.	I.	II.
Platin	28,19	26,81	28,53	28,23
Chlor	30,41	28,92	30,33	—

Ich mufs indessen sogleich hinzufügen, dafs mir die Umwandlung nicht gelang, als ich den Versuch in etwas veränderter Weise wiederholte. Die Lösung der oxäthylirten Base wurde in einer Retorte eingedampft, bis sich auf Zusatz von Platinchlorid eine beträchtliche Menge des schwerlöslichen amorphen Platinsalzes niederschlug. Die Mutterlauge dieses Salzes lieferte beim Abdampfen wohlausgebildete Octaëder.

0,8592 Grm. dieser Octaëder gaben 0,3447 Grm. Kohlensäure und 0,1752 Grm. Wasser.

	Vinylverb.	Oxäthylverb.	Versuch
Kohlenstoff	27,41	26,07	26,17
Wasserstoff	5,14	5,43	5,42

Die Temperatur war in diesem Versuche nie über 150° gestiegen, ein Umstand, der vielleicht die Stabilität der oxäthylirten Verbindung unter diesen Bedingungen erklärt.

Das vinylirte Phosphoniumsalz scheint sich auch bei der Einwirkung der Wärme auf das bromo-äthylirte Bromid zu erzeugen:

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br + HBr.$$

Unter stürmischer Entwickelung von Bromwasserstoffsäure bleibt ein Bromid im Rückstand, welches, nach der Umwandlung in Chlorid mittelst Chlorsilbers, auf Zusatz von Platinchlorid ein octaëdrisches Platinsalz liefert. Es vollendet sich diese Zersetzung indessen nur schwierig; die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure dauert Stunden lang fort, selbst wenn das Salz zwischen 235° und 250° erhalten wird, bei welcher Temperatur sich bereits ein ansehnlicher Theil desselben zersetzt. Es gelang mir nicht, eine hinreichende Menge dieses Salzes darzustellen, um es durch die Analyse mit dem durch Silberacetat gebildeten Körper zu identificiren.

Vinyltriäthylphosphoniumsalze bilden sich noch in mehreren anderen Reactionen, auf welche ich in einem späteren Abschnitte dieser Abhandlung zurückkommen werde.

Reihe der zweiatomigen Verbindungen.

Diphosphoniumverbindungen.

Salze des Aethylenhexäthyldiphosphoniums.

Dibromid. Das Auftreten dieses Salzes unter den Producten der Einwirkung des Bromäthylens auf das Triäthylphosphin hat bereits in der Einleitung zum experimentellen

Theile dieser Arbeit Erwähnung gefunden. Läfst man die der Gleichung

$$C_2H_4Br_2 + 2\, C_6H_{15}P = C_{14}H_{34}P_2Br_2$$

entsprechenden Mengen Bromäthylen (1 Vol.) und Phosphorbase (3 Vol.) aufeinander einwirken, so erhält man fast die theoretische Quantität der zweiatomigen Verbindung. Sie unterscheidet sich von dem einatomigen Producte derselben Reaction durch ihre weit gröfsere Löslichkeit selbst in absolutem Alkohol, aus welchem sie erst nach dem nahezu vollständigen Verdampfen in weifsen, luftbeständigen Nadeln auskrystallisirt. In Aether ist dieses Salz, wie im Allgemeinen die einatomigen sowohl, als auch die zweiatomigen Bromide der Phosphorbase, unlöslich. Das durch directe Einwirkung des Bromäthylens auf das Triäthylphosphin erhaltene Dibromid enthält fast immer eine kleine Menge des einatomigen Bromids, von dem es nur sehr schwierig zu reinigen ist; war ferner das Bromäthylen nicht sorgfältig von freier Bromwasserstoffsäure gereinigt, so sind dem Salze überdiefs Spuren der höchstlöslichen bromwasserstoffsauren Phosphorbase beigemengt, deren Gegenwart die Reindarstellung aufserordentlich erschwert; endlich ist die Bildung von Triäthylphosphinoxyd, selbst wenn man in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet, niemals ganz zu vermeiden. Für die Analyse ist daher die Verbindung durch Sättigung des sogleich zu erwähnenden Hydrats mit Bromwasserstoffsäure dargestellt worden.

I. 0,4837 Grm. Bromid gaben 0,7091 Grm. Kohlensäure und 0,3543 Grm. Wasser.

II. 0,4850 Grm. Bromid gaben 0,4300 Grm. Bromsilber.

Der einfachste Ausdruck, welcher diesen Zahlen entspricht, ist die Formel

$$C_7H_{17}PBr,$$

allein die Bildungsweise der Verbindung und ihr Verhalten,

welches in den folgenden Paragraphen ausführlich besprochen werden soll, liefern den unzweideutigen Beweis, dafs dieser Ausdruck verdoppelt werden mufs und dafs Gröfse und Zusammensetzung des Molecüls dieses Körpers in der Formel

$$C_{14}H_{34}P_2Br_2$$

gegeben sind.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	39,62	39,98	—
H_{34}	34	8,02	8,13	—
P_2	62	14,62	—	—
Br_2	160	37,74	—	37,71
	424	100,00.		

Bei'm Vergleich der Zusammensetzung der beiden Bromide, welche aus dem Bromäthylen durch Fixirung beziehungsweise von ein oder zwei Triäthylphosphinmolecülen entstehen, liefs es sich kaum bezweifeln, dafs die einatomige Verbindung, auch bereits fertig gebildet, noch im Stande sein mufste, sich ein zweites Triäthylphosphinmolecül anzueignen, um auf diese Weise in das zweiatomige Bromid überzugehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung ohne Schwierigkeit bestätigt. Das einatomige Bromid wirkt lebhaft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, auf eine neue Menge Phosphorbase ein, indem es unter Wärmeentwickelung in die zweiatomige Verbindung übergeht.

$$C_8H_{19}PBr_2 + C_6H_{15}P = C_{14}H_{34}P_2Br_2.$$

In Gegenwart von Alkohol und bei 100° ist die Reaction in einigen Augenblicken vollendet. Mit lebhaftem Interesse bin ich dem Ergebnifs dieses einfachen Versuchs gefolgt, denn es liefs sich nicht verkennen, dafs sein Gelingen die Quelle einer fast unabsehbaren Reihe der mannigfaltigsten zweiatomigen Verbindungen werden mufste. Aus diesem Grunde habe ich nicht ermangelt, die Umwandlung des einatomigen

in das zweiatomige Bromid durch Zahlen festzustellen und in den folgenden Abschnitten werde ich mehrfach Gelegenheit finden, analytische Ergebnisse anzuführen, welche über diese Thatsache keinen Zweifel lassen.

Zieht man nunmehr die moleculare Constitution des neuen Bromids in Frage, so bietet sich in der Formel

$$C_{14}H_{34}P_2Br_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2$$

eine befriedigende Antwort. Das Salz leitet sich ungezwungen von einem zweiatomigen Metalle, von einem Diphosphonium ab, in welchem 6 Aeq. Wasserstoff durch 6 Aethylatome, die beiden übrigen durch ein untheilbares Aethylenatom ersetzt sind; es ist der zweiatomige Character des Aethylens, welcher die beiden Triäthylphosphinmolecüle verankert und dem neuen Molecularsystem die nöthige Stabilität verleiht.

Das Dibromid wird von Silberverbindungen mit grofser Leichtigkeit angegriffen, und es läfst sich auf diesem Wege eine lange Reihe sehr scharf characterisirter, theilweise wohlkrystallisirter Diphosphoniumsalze gewinnen. Doch giebt sich in diesen Reactionen im Allgemeinen eine Neigung zur Bildung von Doppelverbindungen zu erkennen, und es ist defshalb in der Regel zweckmäfsiger, die Salze durch Sättigung der freien Base mit den betreffenden Säuren darzustellen.

Bei der Untersuchung des Dibromids habe ich noch eine Beobachtung gemacht, die ich gelegentlich etwas weiter verfolgen will. Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit Bromwasser, so scheiden sich auf der Stelle schöne gelbe Nadeln eines Polybromids aus. Diese Nadeln lassen sich — ohne Zersetzung? — aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Sie sind von nur ephemerer Beständigkeit; bei anhaltendem Sieden entweicht fortwährend Brom und zuletzt bleibt das ursprüngliche Dibromid zurück. — Ganz ähnliche Polybromide bilden sich bei der Einwirkung des Broms auf die Bromide

sämmtlicher Ammonium- und Phosphoniumbasen, welche ich untersucht habe.

Ich habe bereits darauf hingewiesen, dafs das Aethylendibromid, indem es sich bei dem Uebergang in die Verbindung

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$$

ein Molecül Triäthylphosphin aneignet, ein Verhalten zeigt, welches man eher von dem ihm isomeren monobromirten Bromäthyl hätte erwarten sollen. Es schien mir daher von einigem Interesse, die Einwirkung des letztgenannten Körpers auf das Triäthylphosphin durch Versuche zu prüfen. Das monobromirte Bromäthyl war bis jetzt nicht dargestellt worden. Ich habe dasselbe gleichzeitig mit dem dibromirten Bromäthyl $(C_2H_3Br_2)Br$ durch Behandlung des Bromäthyls mit trockenem Brom unter Druck bei einer Temperatur von 180° erhalten. Die monobromirte Verbindung ist ein schweres Oel von aromatischem Geruch, welches bei 110° siedet und sich mithin von dem isomeren Aethylendibromid, dessen Siedepunkt bei 130° liegt, wesentlich unterscheidet. Das monobromirte Bromäthyl greift die Phosphorbase weniger energisch an, als das Aethylendibromid, allein die Producte der Reaction sind dieselben, indem sich auch in diesem Falle das Bromid des bromo-äthylirten Monophosphoniums und das Dibromid des Aethylendiphosphoniums bildet. Erstere Verbindung entsteht in nur geringer Menge; ich mufste mich daher begnügen, ihre Identität mit dem aus dem Bromäthylen gewonnenen Körper durch die characteristische Reaction mit Silbersalzen festzustellen, deren ich in einem früheren Paragraphen dieser Abhandlung gedacht habe. Das Diphosphoniumsalz andererseits läfst sich mittelst des bromirten Bromäthyls leicht in hinreichender Menge gewinnen, und ich hatte daher keine Schwierigkeit, dasselbe mit der aus dem Bromäthylen gebildeten Verbindung durch sorgfältige Vergleichung der

chemischen und physikalischen Eigenschaften zu identificiren. Wäre ein Zweifel geblieben, so hätte ihn die Analyse der mittelst bromirten Bromäthyls dargestellten Salze des Dijodids und des entsprechenden Platinsalzes, welche weiter unten aufgeführt sind, verbannen müssen.

Dihydrat. — Man erhält die freie Base leicht, indem man das Dibromid oder besser das Dijodid, welch' letzteres sich von allen Diphosphoniumverbindungen dieser Gattung am leichtesten rein erhalten läfst, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Wendet man zu diesem Versuche die alkoholische Lösung des rohen Dibromids an, so lösen sich die ersten Portionen Silberoxyd, welche man in die Flüssigkeit einträgt, vollkommen auf und nach einigen Augenblicken scheidet sich aus der bereits alkalisch gewordenen Lösung eine weifse, schön krystallisirte Doppelverbindung des Dibromids mit Bromsilber ab, welche sich jedoch auf Zusatz einer weiteren Quantität Silberoxyd und beim Verdünnen mit Wasser vollkommen zersetzt. Es bildet sich auf diese Weise eine äufserst caustische, fast geruchlose Flüssigkeit von stark alkalischem Geschmack, welcher dieselbe Bitterkeit besitzt, die so oft bei den verwandten Stickstoffkörpern angetroffen wird. Im Uebrigen zeigt die Base im Allgemeinen die Eigenschaften, welche das Hydrat des teträthylirten Phosphoniums *) oder Ammoniums **) characterisiren. Beim Abdampfen an freier Luft zieht diese Lösung rasch Kohlensäure an, und man erhält zuletzt ein halbkrystallinisches Gemenge des Oxyds mit dem kohlensauren Salze. Im *luftleeren Raume* über Schwefelsäure trocknet die caustische Lösung allmälig zu einer syrupartigen äufserst zerfliefslichen Masse ein, in der sich keine Anzeige von Krystallbildung erkennen läfst. Versetzt man

*) Ann. Chem. Pharm. CIV, 17.

**) Daselbst LXXVIII, 264.

die sehr concentrirte Lösung des Dioxydes mit Kalilauge, so trennt sich die Base alsbald von der Flüssigkeit in Oeltropfen ab, welche sich aber auf Zusatz von Wasser wieder leicht lösen. Die Base ist wie die entsprechenden Monophosphonium- und selbst Monammoniumverbindungen für die Analyse ganz ungeeignet, allein ihre Entstehung aus dem Dibromid, sowie ihre Umwandlung in eine gröfsere Reihe scharf gezeichneter, dem Dibromid entsprechender Salze, characterisirt dieselbe als das von dem Typus

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

sich ableitende Hydrat des Aethylenhexäthyldiphosphoniums :

$$C_{14}H_{36}P_2O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Bemerkenswerth ist die Stabilität dieses complicirt construirten Körpers; die Lösung desselben läfst sich ohne Zersetzung im Sieden erhalten und auf dem Wasserbade fast zur Trockne eindampfen. Einige Stunden lang unter Druck auf 150° erhitzt, zeigte die Lösung keine Veränderung. Erst beim starken Erhitzen auf einem Sandbade erfolgt die Zersetzung des Hydrats. Die Veränderungen, welche das Hydrat durch die Wärme erleidet, bieten in mehrfacher Hinsicht Interesse; sie sind etwas verwickelter Natur, ich will ihrer Betrachtung defshalb einen besonderen Paragraphen widmen. In ihrem Verhalten zu Metallsalzen stellt sich das Diphosphoniumhydrat, wie aus folgender Tabelle erhellt, den Hydraten der Alkalimetalle zur Seite.

Verhalten des Diphosphoniumhydrats zu den Metallsalzen.

Salze	Verhalten
Baryumsalze Strontiumsalze Calciumsalze Magnesiumsalze	Weifse Fällung der Metallhydrate.



Aluminiumsalze	Weifser Niederschlag von Thonerdehydrat, löslich im Ueberschufs des Fällungsmittels.
Chromsalze	Grüner Niederschlag von Chromoxydhydrat, löslich im Ueberschusse und durch anhaltendes Kochen wieder vollständig fällbar.
Nickelsalze	Apfelgrüne Fällung von Oxydulhydrat.
Kobaltsalze	Blauer Niederschlag von Oxydulhydrat.
Mangansalze	Weifser Niederschlag von Oxydulhydrat.
Eisensalze	
Ferrosum	Grünliche Fällung von Eisenoxydulhydrat.
Ferricum	Rothbraune Fällung von Eisenoxydhydrat.
Zinksalze	Weifser gelatinöser Niederschlag von Zinkoxydhydrat, unlöslich im Ueberschusse.
Bleisalze	Weifser, amorpher Niederschlag von Bleioxydhydrat, löslich im Ueberschusse.
Silbersalze	Schwarzbrauner Niederschlag von Silberoxyd.
Quecksilbersalze	
Mercurosum	Schwarze Fällung von Oxydul.
Mercuricum (Chlorid)	Gelbe Fällung von Oxyd.
Kupfersalze	Hellblaues Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschusse; bei Gegenwart von Zucker löst sich der Niederschlag im Ueberschusse zu azurblauer Flüssigkeit, aus welcher sich, falls man Glucose angewendet hat, beim Kochen alsbald Kupferoxydul ausscheidet.
Cadmiumsalze	Weifser Niederschlag von Oxydhydrat.
Wismuthsalze	Weifse Fällung von Oxydhydrat.
Antimonchlorid	Verfilzte Nadeln einer Doppelverbindung.

Goldchlorid	Goldgelber krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes.
Platinchlorid	Blafsgelber, schwach krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes.
Zinnsalze	
Stannosum (Chlorid, freie Chlorwasserstoffsäure enthaltend)	In weifsen verfilzten Nadeln krystallisirte Fällung einer Doppelverbindung.
Stannicum (Chlorid)	Weifser, gallertartiger Niederschlag, aufserordentlich löslich im Ueberschusse des Fällungsmittels.

Diefs sind, wie man sieht, mit wenigen Ausnahmen, die Reactionen der Kalilauge, und es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dafs das Diphosphoniumhydrat mit Leichtigkeit das Ammoniak, das Phenylamin, das Triäthylphosphin und eine grofse Zahl anderer Amine und Phosphine schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Salzen austreibt.

Auch gegen *Jod* und *Schwefel* verhält sich die freie Base wie Kalilauge. Krystalle von Jod lösen sich in derselben mit Leichtigkeit auf; die farblose Flüssigkeit ist neutral und liefert beim Abdampfen eine syrupartige halbkrystallinische Masse, welche sich als eine Mischung des Dijodids und Dijodats zu erkennen giebt. Durch Behandlung mit Alkohol lassen sich die Krystalle des schwerlöslicheren Jodids von dem gummiartigen Jodat abscheiden. Versetzt man die durch die Einwirkung des Jods auf die freie Base erhaltene Lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich im ersten Augenblick eine dunkelgefärbte Substanz (freies Jod oder ein Perjodid des Diphosphoniums) ab, allein schon nach einigen Secunden entfärbt sich die Flüssigkeit und erstarrt alsdann zu einer schön citronengelben Krystallmasse. Die Diphosphoniumsalze zeigen also ganz dieselben Erscheinungen, welche Weltzien *) bei dem Tetramethyl-

*) Ann. Chem. Pharm. XCIX, 1.

und Teträthylammoniumverbindungen beobachtet hat. Ich hoffe auf den gelben Körper, welcher aus siedendem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt und offenbar eine Verbindung des Jodids mit Chlorjod ist, gelegentlich zurückzukommen; hier werde nur noch bemerkt, dafs sich ganz ähnliche Verbindungen aus sämmtlichen dem Typus Ammonium oder Diammonium angehörenden Basen, die ich untersucht habe, erzeugen lassen, vorausgesetzt, dafs sie der Klasse angehören, in welcher die Substitution vollendet ist. Ich habe den Versuch mit ganz gleichem Erfolge bei Monophosphonium- und Monarsoniumsalzen, bei Diammoniumsalzen und endlich bei verschiedenen Phosphammonium- und Phospharsoniumverbindungen angestellt. Wenn die Substitution eine unvollendete ist, so erhält man wohl aus sehr concentrirter Lösung der jodsauren Salze auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einigen Fällen gleichfalls krystallinische Niederschläge, allein diese Fällungen verschwinden wieder auf Zusatz von Wasser oder beim Erwärmen und unterscheiden sich wesentlich von den vorher erwähnten Verbindungen. — *Schwefel* löst sich in der concentrirten Lösung des Diphosphoniumhydrats, obwohl schwierig, zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche mit Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei bildet und durch Säuren unter Fällung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — *Phosphor* wird von der Lösung des Hydrats nicht angegriffen; selbst bei anhaltendem Kochen von Phosphor mit der Base entwickelt sich keine Spur von Phosphorwasserstoff.

Disulfhydrat. — Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Hydrats verdampft im leeren Raume über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse, welche eben so wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt, wie das Oxyd selbst. In Berührung mit der Luft auf dem Wasserbade eingedampft, zersetzt sich das Sulfid, indem sich der Schwefel oxydirt und

zuletzt eine Krystallisation des schwefelsauren Salzes zurückbleibt.

Dichlorid. — Durch Behandlung des Dibromids oder des Dijodids mit Chlorsilber, oder durch Sättigung der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure leicht zu erhalten. Aufserordentlich löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer Masse grofsblätteriger, perlglänzender Krystalle, welche an der Luft zerfliefsen. Das Salz wird durch Kali aus wässeriger Lösung unverändert gefällt.

Für die Analyse wurde das Salz im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

0,4325 Grm. Dichlorid gaben 0,3670 Grm. Chlorsilber.

Das Dichlorid enthält demnach :

$$C_{14}H_{34}P_2Cl_2 = \left[(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right.\right]''Cl_2.$$

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Diphosphonium	264	78,81	—
2 „	Chlor	71	21,19	20,99
1 Aeq.	Dichlorid	335	100,00.	

Das Dichlorid bildet mit den Chlormetallen zahlreiche, wohlkrystallisirte Doppelverbindungen, von denen einige weiter unten näher beschrieben werden sollen.

Das Dichlorid des Aethylendiphosphoniums läfst sich ebenfalls mit Hülfe des nach Regnault's Angaben dargestellten einfach-gechlorten Chloräthyls erhalten. Die gechlorte Verbindung wirkt selbst bei 100° nur langsam auf das Triäthylphosphin ein. Nach 24stündiger Digestion bei 120° hatte sich ein grofser Theil der Mischung in eine weifse faserige Krystallmasse verwandelt, welche sich als das Dichlorid des Diphosphoniums erwies. Letzteres wurde durch Umwandlung in das characteristische Platinsalz und das entsprechende Jodid identificirt. Die bei der Analyse der ge-

dachten Salze erhaltenen Resultate sind geeigneten Ortes angeführt.

Dijodid. — Dieses Salz ist vielleicht die characteristischste Verbindung der zweiatomigen Reihe; von aufserordentlicher Krystallisationsfähigkeit, leicht löslich in heifsem und schwerlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, vereinigt dieses Salz sämmtliche Bedingungen, welche die Reindarstellung eines Körpers erleichtern. Es hat daher bei der Darstellung der Diphosphoniumverbindungen in der Regel als Ausgangspunkt gedient. Im Vorhergehenden wurde bereits bemerkt, dafs sich bei der Darstellung des einatomigen Bromids die Bildung des Dibromids kaum vollständig vermeiden läfst. Die Mutterlaugen, welche zahlreiche Darstellungen und Reinigungen des einatomigen Bromids geliefert hatten, wurden daher vereinigt und mit Silberoxyd behandelt; die so gebildete caustische Flüssigkeit enthielt das zweiatomige Hydrat, verunreinigt mit dem aus der bromoäthylirten Verbindung entstandenen oxäthylirten Monophosphoniumhydrat. Durch Sättigung mit Jodwasserstoffsäure wurden die beiden Hydrate in die entsprechenden Jodide verwandelt, deren Trennung keine weitere Schwierigkeit bot, insofern das Jodid des oxäthylirten Monophosphoniums in Wasser und Alkohol aufserordentlich löslich ist. Zweimaliges Umkrystallisiren liefert das schwerlösliche Dijodid im Zustande der Reinheit. Die Krystalle sind wasserfrei; hygroskopische Feuchtigkeit entfernt man am besten in schwefelsäuretrockener Atmosphäre, da sich das Salz bei 100° leicht etwas bräunt.

I. 0,5690 Grm. Jodid gaben bei der Verbrennung 0,6742 Grm. Kohlensäure und 0,3403 Grm. Wasser.

II. 0,2270 Grm. Jodid lieferten 0,2055 Grm. Jodsilber.

III. 0,3245 Grm. Jodid gaben 0,2935 Grm. Jodsilber.

Das zu Analyse III verwendete Salz stammte von einem Dibromid, welches durch die Einwirkung des Triäthylphosphins auf

das Bromid des bromo-äthylirten Monophosphoniums gewonnen worden war.

IV. 0,3970 Grm. Jodid gaben 0,3607 Grm. Jodsilber. Das für diese Bestimmung verwendete Salz war durch die Einwirkung des *monobromirten Bromäthyls* auf das Triäthylphosphin (siehe oben) und Umwandlung des gebildeten Dibromids in Chlorid, Platinsalz und endlich in Jodid, dargestellt worden.

V. 0,4090 Grm. Jodid gaben 0,3700 Grm. Jodsilber. Diese Analyse bezieht sich auf ein Salz, welches durch Behandlung des Triäthylphosphins mit *monochlorirtem Chloräthyl*, Fällung des Productes mit Platinchlorid und Verwandlung des Platinsalzes in Chlorid und Jodid gewonnen worden war.

Der Formel

$$C_{14}H_{34}P_2J_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''J_2$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{14}	168	32,43	32,31	—	—	—	—
H_{34}	34	6,57	6,64	—	—	—	—
P_2	62	11,97	—	—	—	—	—
J_2	254	49,03	—	48,92	48,88	49,10	48,88
	518	100,00.					

Das Dijodid krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen weifsen Nadeln, welche oft beträchtliche Gröfse erreichen. Quintino Sella hat dieselben genauer erforscht und macht mir über seine Beobachtungen folgende Mittheilung.

„Trimetrisches System :

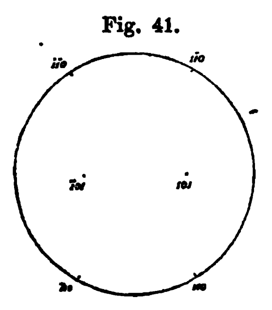
001, 101 = 45° 9′

100, 110 = 60° 18′.

Beobachtete Formen :

110, 101 (Fig. 41).

Fig. 41.



Winkel		Berechnet	Beobachtet
110, $\bar{1}10$	=	59° 24′	59° 22′
101, $\bar{1}01$	=	90 18	90 16
110, 101	=	69 26	69 21.

Nach **Naumann**:

$$a : b : c = 1{,}0052 : 1 : 0{,}5704.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P, \breve{P} \infty.$$

Nach **Weifs**:

$$a : b : c = 1 : 0{,}5704 : 1{,}0052.$$

Beobachtete Formen:

$$a : b : \infty c; \quad a : \infty b : c.$$

Nach **Levy**:

$$MM = 120^0\ 36'; \quad b : h = 1 : 0{,}8732.$$

Beobachtete Formen:

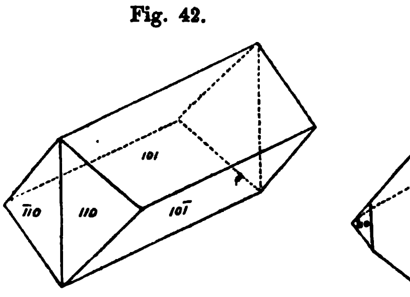
M, e'.

Beobachtete Combinationen:

110, 101 (Fig. 42, 43).

110, 101 mit anderen Flächen, deren Abrundung die genauere Bestimmung verhindert (Fig. 44).

Fig. 42.



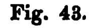


Fig. 43.

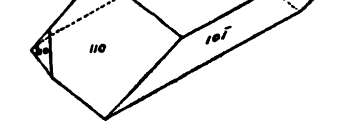
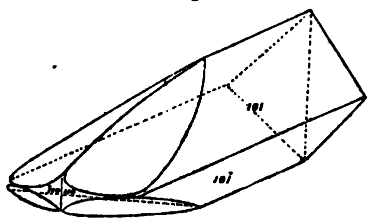


Fig. 44.



Die Flächen 110 sind bisweilen sehr ungleich ausgebildet, wie in Fig. 43.

Die Krystalle sind in der Richtung [010] ausgebildete Nadeln. Kleinere Krystalle sind durchsichtig, gröſsere milchig trübe und innen hohl.

Scharf und leicht spaltbar nach 110 und 101.

Die Flächen 110 zeigen Glasglanz; die Flächen 101 sind dagegen perlmutterglänzend.

Die Krystalle von der Form Fig. 43 — und sie bilden die Mehrzahl — besitzen monoklinen Habitus, allein die Messungen der Winkel 110, 101 und $\bar{1}10$, $\bar{1}01$ geben so nahezu gleiche Resultate, daſs diese Ansicht ausgeschlossen ist. Auſserdem wird die Polarisationsebene eines Lichtstrahls, welcher durch die Flächen 101, $\bar{1}0\bar{1}$ oder $10\bar{1}$, $\bar{1}01$, parallel mit der Kante [010] des von diesen Flächen gebildeten Prismas fällt, nicht verändert; dieſs könnte aber nicht stattfinden, wenn nicht die krystallographische Axe [010] perpendiculär auf den beiden andern stände.

Der Winkel 101, $10\bar{1}$ ist so nahezu 90°, daſs man die Krystalle für dimetrische Hemiëdrien halten könnte. Dieſs scheint jedoch unwahrscheinlich, insofern nur zwei Spaltungsflächen 110, $\bar{1}10$, statt der vier dem dimetrischen System entsprechenden gefunden, wurden und überdieſs die Messung des Winkels 101, $\bar{1}01$ stets mehr als 90° ergab."

Das Dijodid ist, wie bereits bemerkt, auſserordentlich viel leichter in siedendem als in kaltem Wasser löslich. 100 Theile Wasser lösen beim Siedepunkt 458,3 Theile des Salzes; bei 12° bleiben nur 3,08 Theile in Auflösung. Bemerkenswerth ist die Unlöslichkeit des Salzes in mäſsig concentrirter Kalilauge; die verdünnte Lösung wird augenblicklich durch Kali krystallinisch gefällt; die Jodide des Teträthylammoniums und der analogen Ammonium- und Phosphoniummetalle zeigen bekanntlich dieselbe Erscheinung. Die Lösung des Jodids ist, wie die der Diphosphoniumsalze im Allgemeinen, vollkommen neutral; frisch bereitet farblos, nimmt sie der Luft ausgesetzt bald

einen Stich ins Gelbe an und bräunt sich endlich unter Ausscheidung einer röthlichen Verbindung, unstreitig den Perjodiden analog, welche ich unter ähnlichen Verhältnissen bei den Jodiden des Tetramethyl- und Teträthylammoniums beobachtet habe und die seitdem von Weltzien mit so schönem Erfolge studirt worden sind; diese rothe Verbindung wird augenblicklich durch Zusatz von Jodlösung zu der farblosen Lösung niedergeschlagen. Das Dijodid zeigt wie die Diphosphoniumverbindungen im Allgemeinen eine grofse Stabilität; es schmilzt ohne die geringste Zersetzung bei 231° und erstarrt einige Grade darunter mit krystallinischer Structur; bei stärkerem Erhitzen über freiem Feuer wird das Salz zerstört, unter Bildung einer rothbraunen Materie, die ich nicht untersucht habe. Destillirt man das Dijodid mit einem Ueberschusse von caustischem Baryt in einer Wasserstoffatmosphäre, so destillirt Triäthylphosphin, während Jodbaryum zurückbleibt. Da sich in dieser Reaction kein gasförmiges Product erzeugt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs Aethylenoxyd als complementäre Verbindung auftritt.

$$\left[(C_2H_4)'' \begin{matrix} (C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P \end{matrix}\right]'' J_2 + Ba_2O = 2BaJ + 2[(C_2H_5)_3P] + (C_2H_4)''O.$$

Ich mufs jedoch bemerken, dafs ich das Aethylenoxyd nicht nachweisen konnte.

Ein Versuch, die Lösung des Dijodids durch Natriumamalgam zu zersetzen, mifslang; es schied sich sogleich das auch in Natronlauge schwerlösliche Salz aus, und Erscheinungen, die irgendwie an das Ammoniumamalgam hätten erinnern können, wurden nicht beoabachtet. Es verdient bemerkt zu werden, dafs sich bis jetzt kein substituirtes Ammoniumamalgam hat darstellen lassen.

Das Dijodid bildet mit verschiedenen Metallsalzen krystallisirte Doppelverbindungen, von denen ich die mit Jodzink genauer untersucht habe. Ihre Analyse folgt weiter unten.

Difluorid. — Die Lösung des Hydrats, mit Fluorwasserstoffsäure neutralisirt und über Schwefelsäure eingetrocknet, hinterläfst einen farblosen durchsichtigen Syrup, welcher selbst nach längerem Stehen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Fluorverbindung ist, wie die übrigen Diphosphoniumsalze, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Silicofluorid. — Auch die mit Kieselfluorwasserstoffsäure gesättigte Lösung lieferte beim Abdampfen keine Krystalle.

Dicyanid. — Die Lösung des Hydrats, mit einem Ueberschusse von Cyanwasserstoffsäure versetzt, behält die alkalische Reaction; auf dem Wasserbade verdampft verliert sie schnell jede Spur von Blausäure. Wird eine Lösung des Dijodids mit einem Ueberschusse von Cyansilber digerirt, so geht eine in prachtvollen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung in Lösung, die sich jedoch ebenfalls beim Abdampfen zersetzt, indem Blausäure entweicht und Cyansilber ausgeschieden wird.

Disulfocyanat. — Kocht man eine Lösung des Dijodids mit einem Ueberschusse frisch gefällten Schwefelcyansilbers, so erhält man eine vollkommen silberfreie Lösung des Disulfocyanats, welche auf dem Wasserbade zu einer krystallinischen Masse eintrocknet. Das Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die wässerige Lösung wird durch Kali niedergeschlagen; die ausgeschiedenen Oeltropfen erstarren allmälig krystallinisch.

Dinitrat. — Durch Sättigung der Base mit Salpetersäure dargestellt, bildet dieses Salz luftbeständige, blätterige Krystalle, aufserordentlich löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und aus der Alkohollösung durch Aether als allmälig erstarrendes Oel fällbar. Die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Diperchlorat. — Das überchlorsaure Salz ist vielleicht die schönste der Diphosphoniumverbindungen. Vermischt man mäfsig concentrirte Auflösungen von Hydrat und Ueberchlorsäure, so durchzieht sich die Flüssigkeit alsbald mit zarten, oft zolllangen Krystallnadeln. Diese lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und bei 100° ohne Veränderung trocknen. Stärker erhitzt zerlegen sie sich unter gelinder Verpuffung.

Bei der Analyse des überchlorsauren Salzes wurde das Diphosphonium in Form des fast unlöslichen Platindoppelsalzes gewogen.

0,3130 Grm. Diperchlorat mit einem Ueberschusse von Platinchlorid zur Trockne verdampft, lieferte nach Behandlung mit Alkohol 0,4535 Grm. Diphosphonium-Platinsalz.

Dieses Ergebnifs führt zu der Formel :

$$C_{14}H_{34}P_2Cl_2O_8 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2O_8.$$

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Diphosphonium	264	57,02	56,71
2 „	Chlor	71	15,33	—
8 „	Sauerstoff	128	27,65	—
1 Aeq.	Diperchlorat	463	100,00.	

Dijodat. — Mit Jodsäure neutralisirt liefert die Base beim Verdampfen über Schwefelsäure einen höchst zerfliefslichen Syrup, der nur allmälig krystallinisch wird. Kalilauge scheidet aus der concentrirten Lösung das Hydrat in Oeltropfen ab, indem gleichzeitig schwerlösliches, jodsaures Kalium niederfällt. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet die Lösung die bereits erwähnte citronengelbe krystallinische Verbindung.

Carbonat. — Selbst nach Uebersättigung mit Kohlensäure bleibt die Lösung des Hydrats alkalisch; beim Eindampfen wird eine schwach krystallinische Masse erhalten.

Sulphat. — Strahlig - krystallinisches, aufserordentlich zerfliefsliches Salz. Es wurde vergeblich versucht, durch Vermischen mit den Schwefelsäuresalzen des Aluminiums oder des Chroms Diphosphoniumalaune hervorzubringen.

Chromat. — Die mit reiner Chromsäure neutralisirte Lösung der freien Base setzt beim Verdampfen in schwefelsäure - trockener Atmosphäre sternförmig vereinigte aufserordentlich lösliche Nädelchen ab. Mit überschüssiger Chromsäure wird nur ein unkrystallisirbarer Syrup erhalten.

Oxalat. — Sowohl die saure als auch die neutrale Lösung der Base in Oxalsäure trocknet zu einer schwachkrystallinischen Masse ein.

Phosphat. — Das Dijodid mit überschüssigem phosphorsaurem Silber gekocht liefert eine neutrale Lösung des phosphorsauren Diphosphoniums. Beim Abdampfen bleibt die Verbindung als schwach krystallinische Masse zurück. Weder Zusatz von freier Phosphorsäure noch von Hydrat beförderte die Krystallisation.

Tartrat. — Aufserordentlich löslich, schwer krystallisirbar.

Dipicrat. — Die wässerige Lösung der Picrinsäure bringt in mäfsig concentrirten Lösungen des Dihydrats augenblicklich einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, welcher aus der siedenden alkalischen Flüssigkeit in langen Nadeln anschiefst.

Die Diphosphoniumsalze bilden eine lange Reihe von Doppelverbindungen, die meist vortrefflich krystallisiren. Ich habe nur wenige davon näher untersucht.

Platinsalz. — Die Lösung des Dichlorids liefert selbst bei aufserordentlicher Verdünnung mit Platinchlorid einen blafsgelben Niederschlag, den man für amorph halten könnte, welcher sich aber unter dem Mikroscope bei beträchtlicher Vergröfserung in kleine Prismen auflöst. Das Salz ist in kaltem und selbst

in siedendem Wasser fast unlöslich, so dafs es, wie bereits bemerkt, gelingt, das Diphosphonium in dieser Form quantitativ zu bestimmen. Der Niederschlag löst sich obwohl schwierig in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure und krystallisirt aus dieser Lösung bei langsamem Erkalten in kleinen aber wohl ausgebildeten Krystallen, welche nunmehr eine lebhaft orangerothe Färbung zeigen.

Die von Quintino Sella bei der krystallographischen Untersuchung dieses Körpers erhaltenen Resultate sind weiter unten angeführt.

Das Platinsalz war die erste Diphosphoniumverbindung, mit der ich bekannt wurde, und ist defshalb ziemlich häufig analysirt worden.

I. 0,6534 Grm. Platinsalz gaben 0,5938 Grm. Kohlensäure und 0,2995 Grm. Wasser.

II. 0,7179 Grm. Platinsalz gaben 0,6545 Grm. Kohlensäure und 0,3185 Grm. Wasser.

III. 0,3568 Grm. Platinsalz gaben 0,3289 Grm. Kohlensäure und 0,1585 Grm. Wasser.

IV. 0,3250 Grm. Platinsalz gaben 0,3009 Grm. Kohlensäure und 0,1480 Grm. Wasser.

V. 0,5809 Grm. Platinsalz gaben 0,5228 Grm. Kohlensäure und 0,2670 Grm. Wasser. Diese Analyse bezieht sich auf ein Salz, welches durch die Einwirkung des bromirten Bromäthyls auf das Triäthylphosphin erhalten worden war.

VI. 0,7200 Grm. Platinsalz mit kohlensaurem Natrium geglüht gaben 0,2120 Grm. Platin und 0,9120 Grm. Chlorsilber.

VII. 0,4075 Grm. Platinsalz auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,1205 Grm. Platin und 0,5325 Grm. Chlorsilber.

VIII. 0,3470 Grm. Platinsalz ebenfalls mit kohlensaurem Natrium geglüht gaben 0,1030 Grm. Platin und 0,4428 Grm. Chlorsilber.

IX. 0,4615 Grm. Platinsalz auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,1355 Grm. Platin.

X. 0,4105 Grm. Platinsalz gaben 0,1210 Grm. Platin. Das Salz stammte aus dem Product der Einwirkung des chlorirten Chloräthyls auf das Triäthylphosphin. Die bei der Analyse (V) des Dijodids erhaltene Mutterlauge war zu seiner Darstellung verwendet worden.

XI. 0,6158 Grm. Platinsalz mit kohlensaurem Natrium geglüht gaben 0,7778 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen bestimmen die Formel

$$C_{14}H_{34}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)'' \begin{cases} (C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P \end{cases} \right]'' Cl_2, 2\, PtCl_2,$$

deren theoretische Werthe ich mit den Versuchsprocenten zusammenstelle.

	Theorie	
C_{14}	168	24,91
H_{34}	34	5,05
P_2	62	9,19
Pt_2	197,4	29,27
Cl_6	213	31,58
	674,4	100,00

Versuch

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
24,73	24,86	25,14	25,25	24,54	—	—	—	—	—	—
5,09	4,85	4,94	5,06	5,10	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	29,44	29,57	29,68	29,36	29,11	—
—	—	—	—	—	31,33	31,78	31,57	—	—	31,24.

Folgendes sind die Ergebnisse von Sella's Messungen :

„Monoklines System :

100, 001 = 82° 36′.

Beobachtete Formen :

100, 010, 001. (Fig. 45.)

Fig. 45.

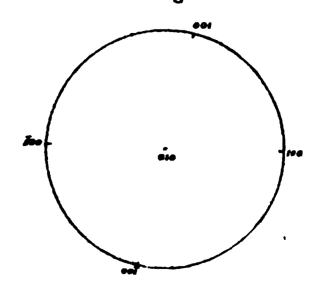
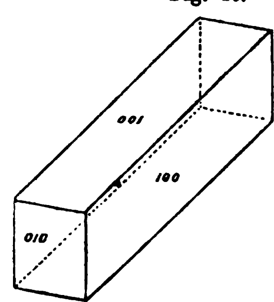


Fig. 46.



Winkel		Berechnet	Beobachtet
100, 010	=	90° 0′	90° 8′
100, 001	=	82 36	82 36
010, 001	=	90 0	89 57.

Nach Naumann :

$$\gamma = 82^0\ 36'.$$

Beobachtete Formen :

$$\infty P \infty,\ (\infty P \infty),\ 0\, P.$$

Nach Weifs :

$$ao\grave{c} = 97^0\ 24'.$$

Beobachtete Formen :

$$a:\infty b:\infty c;\ \infty a:b:\infty c;\ \infty a:\infty b:c.$$

Nach Levy :

$$h' P = 97^0\ 24'.$$

Beobachtete Formen :

$$h',\ g',\ P.$$

Beobachtete Combinationen :

100, 010, 001. (Fig. 46.)

Die Krystalle sind in der Richtung [010] ausgebildete Nadeln; man würde sie ohne Berücksichtigung der optischen Eigenschaften mit trimetrischen Krystallen verwechseln können. Wenn ihre Gröfse einen halben Millimeter erreicht, so sind sie in der Regel hohl; die Aushöhlungen zeigen die Form einer Pyramide mit der Basis 010 und nach dem Mittelpunkte des Krystalls zu liegender Spitze. Die Fläche 010 verschwindet auf diese Weise bis zu einem äufserst feinen rectangulären Rande. Die gegenüberstehende Endfläche des Krystalls ist unregelmäfsig, als ob derselbe mit dieser Fläche auf der Wand des Krystallisationsgefäfses aufgesessen hätte.

Die Fläche 001 ist in der Regel mehr ausgebildet als die Fläche 100, so dafs die Krystalle ein tafelförmiges Ansehen gewinnen.

Deutliche Spaltbarkeit nach 100, 001 und namentlich 010. Die Krystalle sind optisch negativ. Die Ebene der optischen Axen ist mit der Symmetrielinie [010] parallel; die Hauptmittellinie steht perpendicular auf letzterer und bildet mit der Normalen auf Fläche 001 einen Winkel von etwa 30°. Eine mit 010 parallele Platte löscht in der That einen in dieser Richtung einfallenden polarisirten Lichtstrahl aus. Ueberdiefs beobachtet man Ringe durch die Flächen 001 und in einer Ebene, welche mit der Symmetrielinie 010 parallel ist und sich zu der Normalen auf die gedachte Fläche beträchtlich hinneigt. Der Winkel der optischen Axen, auf diese Weise durch die Flächen 001 gesehen, erscheint nahezu 110°.

Die Krystalle zeigen lebhaften Glasglanz und eine schöne orangegelbe Farbe."

Palladiumsalz. — Eine verdünnte Lösung des Dichlorids wird von Chlorpalladium nicht gefällt. Concentrirt man die Mischung, so erscheinen bei langsamem Erkalten rothgelbe Prismen; schnell erkaltet liefert die Lösung ein ziegelrothes Krystallpulver. Versetzt man die wässerige Mischung der beiden Salze mit Alkohol, so wird die Doppelverbindung als chocoladebrauner, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehender Krystallbrei gefällt. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt.

Goldsalz. — Schöne goldgelbe, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichtlösliche Nadeln, welche

$$C_{14}H_{34}P_2Au_2Cl_8 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\,AuCl_3$$

enthalten, wie folgende Analysen zeigen.

I. 0,6200 Grm. Goldsalz gaben 0,4159 Grm. Kohlensäure und 0,2082 Grm. Wasser.

II. 0,3540 Grm. Goldsalz gaben 0,1490 Grm. Gold.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	17,85	18,29	—
H_{34}	34	3,62	3,64	—
P_2	62	6,48	—	—
Au_2	394	41,87	—	42,09
Cl_8	284	30,18	—	—
	942	100,00.		

Quecksilbersalz. — Feine weifse, in Wasser und Alkohol schwerlösliche Krystallnadeln oder Blättchen, durch Vermischen des Chlorids mit Quecksilberchlorid erhalten.

I. 0,2660 Grm. Quecksilbersalz gaben 0,2390 Grm. Diphosphoniumplatinsalz und 0,1255 Grm. Schwefelquecksilber.

II. 0,5650 Grm. Quecksilbersalz gaben 0,2670 Grm. Schwefelquecksilber und 0,5515 Grm. Chlorsilber.

Diese Analysen führen zu der Formel

$$C_{14}H_{34}P_2Hg_3Cl_5 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2,\ 3\ HgCl,$$

wie folgende Vergleichung zeigt :

	Theorie			Versuch	
				I.	II.
1 Aeq.	Diphosphonium	264,0	35,60	35,18	—
3 „	Quecksilber	300,0	40,46	40,64	40,73
5 „	Chlor	177,5	23,94	—	24,14
1 Aeq.	Doppelsalz	741,5	100,00.		

Zinnsalz. — Es wird auf dieselbe Weise wie die Quecksilberverbindung dargestellt und krystallisirt aus Wasser in grofsen wohlausgebildeten prismatischen Krystallen. Einer Analyse zufolge, die indessen nur approximative Resultate geliefert hat, scheint dieses Doppelsalz nach der Formel

$$\left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2,\ 4\,SnCl$$

zusammengesetzt zu sein.

Dijodid und Jodzink. — Beim Vermischen der beiden Lösungen fällt alsbald ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus heifsem Wasser in langen Nadeln anschiefst. Das Salz, welches leicht einen Stich ins Gelbe annimmt, enthält

$$C_{14}H_{34}P_2Zn_2J_4 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]'' J_2,\ 2\,ZnJ.$$

0,5735 Grm. Zinkdoppelsalz gaben 0,6401 Grm. Jodsilber.

Obiger Formel entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Diphosphonium	264	31,54	—
2 „ Zink	65	7,77	—
4 „ Jod	508	60,69	60,31
1 Aeq. Zinkdoppelsalz	837	100,00.	

Dibromid und Bromsilber. — Dieses Salz hat bereits bei den Angaben über die Darstellung des Hydrats aus der Bromverbindung flüchtige Erwähnung gefunden. Versetzt man die siedende concentrirte alkoholische Lösung des Dibromids mit Silberoxyd, das nicht zu viel mechanisch anhängendes Wasser enthält, so lange sich dasselbe löst, so scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weifse Krystalle aus, welche

$$C_{14}H_{34}P_2AgBr_3 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]'' Br_2,\ AgBr$$

enthalten.

Die Analyse hat folgende Zahlen geliefert :

I. 0,4465 Grm. Doppelsalz, mit kohlensaurem Natrium geschmolzen, gaben nach Entfernung des Bromnatriums einen Silberrückstand, welcher mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt 0,1042 Grm. Chlorsilber lieferte.

II. 0,6442 Grm. Doppelsalz lieferten beim Kochen mit Wasser einen Rückstand von 0,2710 Grm. Bromsilber; das Filtrat gab auf Zusatz von salpetersaurem Silber noch weitere 0,3220 Grm. Bromsilber; es wurden also im Ganzen 0,5930 Grm. Bromsilber erhalten.

III. 0,7065 Grm. Doppelsalz gaben bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber 0,6538 Grm. Bromsilber.

Theorie			Versuch		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	27,45	—	—	—
H_{34}	34	5,56	—	—	—
P_2	62	10,13	—	—	—
Ag	108	17,65	17,56	—	—
Br_3	240	39,21	—	39,17	39,37
	612	100,00.			

Das Salz läfst sich nur schwierig aus siedendem Alkohol umkrystallisiren; durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt, indem sich Bromsilber ausscheidet und die Bromverbindung des Diphosphoniums in Lösung geht.

In der Eingangs dieser Abhandlung gegebenen flüchtigen Skizze des allgemeinen Characters der Wechselwirkung zwischen dem Aethylendibromid und dem Triäthylphosphin habe ich bereits angeführt, dafs neben dem einatomigen und dem zweiatomigen Bromide — den Hauptproducten der Reaction — secundäre Verbindungen, obwohl stets in geringer Menge, gebildet werden. Die Mutterlaugen enthalten immer Triäthylphosphinoxyd, welches durch die Einwirkung der Luft entsteht; sie enthalten überdiefs Triäthylphosphoniumbromid, wenn man vernachlässigt hatte, das Bromäthylen sorgfältig von anhängender Bromwasserstoffsäure zu befreien. Das Triäthylphosphoniumsalz kann jedoch unter gewissen Bedingungen auch aus der Spaltung des Aethylendibromids in Bromwasserstoffsäure und Bromvinyl hervorgehen, welch letzteres in diesem Falle die Bildung von Vinyltriäthylphosphoniumbromid veranlafst. Ich hatte Gelegenheit, diese Thatsache bei der Darstellung einer gröfseren Menge des Diphosphonium-

bromids durch den Versuch festzustellen. Die Phosphorbase war bei dieser Operation im Ueberschusse angewendet worden und es hatte sich keine Spur des bromo-äthylirten Monophosphoniums erzeugt; seine Abwesenheit in dem Reactionsproducte war durch einen besonderen Versuch dargethan worden. Die Bromide wurden in Chloride verwandelt, letztere mit Platinchlorid gefällt und die von dem reichlichen Diphosphoniumniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beträchtlich eingedampft; beim Erkalten schossen wohlausgebildete Octaëder an, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden.

0,4835 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1365 Grm. = 28,23 pC. Platin.

Die theoretischen Platinprocente der Verbindung

$$[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Cl, PtCl_2$$

sind 28,19. Die Bildung des Vinylsalzes unter diesen Bedingungen ist einleuchtend :

$$C_2H_4Br_2 + 2[(C_2H_5)_3P] = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br + [(C_2H_5)_3HP]Br.$$

Es entsteht im Verhältnifs zu den übrigen Producten der Reaction stets nur eine sehr geringe Menge der vinylirten Verbindung.

Einwirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat.

Unter dem Einflusse der Wärme erleidet das Diphosphoniumhydrat eine Reihe bemerkenswerther Veränderungen, welche ich mit lebhaftem Interesse studirt habe. Die Zersetzung beginnt bei 160°; wird die Temperatur allmälig bis auf 250° gesteigert, so ist das Hydrat vollständig in Form flüssiger oder gasförmiger Producte übergegangen. Die flüssigen Producte bestehen vorzugsweise aus Triäthylphosphin und seinem Oxyde; das Gas enthält stets reichliche Mengen von Aethylen, welches sich durch sein Verhalten gegen Brom mit Leichtigkeit identificiren läfst. Diese Umbildung findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = (C_2H_5)_3P + (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Aus dem Studium der Veränderungen, welche das Hydrat während seines Zerfallens durchläuft, erhellt jedoch unzweifelhaft, dafs diese Gleichung nur *eine* Phase selbst der finalen Zersetzung darstellt. Das Studium der verschiedenen neben einander herlaufenden und in einander greifenden Verwandlungen bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten, und ich bekenne sogleich, dafs es mir nicht gelungen ist, die Aufgabe zu meiner vollkommenen Befriedigung zu lösen.

Die zur Entwirrung dieser vielverschlungenen Reactionen angestellten Versuche werden vielleicht verständlicher, wenn ich im Umrifs die Ansichten voranschicke, welche ich mir schliefslich von den Verwandlungen des Diphosphoniums gebildet habe, und alsdann die analytischen Resultate anführe, auf welchen diese Ansichten fufsen.

Unter dem Einflufs der Wärme erleidet das Diphosphoniumhydrat zwei Hauptveränderungen, welche sich neben einander vollenden. Ein Theil desselben verwandelt sich in Triäthylphosphinoxyd und Teträthylphosphoniumhydrat :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = (C_2H_5)_3PO + \left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_4P]\\H\end{matrix}\right\}O,$$

welch letzteres sich schliefslich in Triäthylphosphinoxyd und Aethylhydrid spaltet :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_4P]\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)H;$$

ein anderer Theil zerlegt sich in Triäthylphosphin und Oxäthyl-triäthylphosphoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = (C_2H_5)_3P + \left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O;$$

letzteres kann sich bei hoher Temperatur, theilweise wenigstens, in Wasser und Vinyltriäthylphosphoniumhydrat umsetzen :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O$$

und endlich, im letzten Stadium der Reaction, in Triäthylphosphinoxyd und Aethylen übergehen :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_4.$$

Das Auftreten des Triäthylphosphins und seines Oxydes unter den Destillationsproducten des Diphosphoniumhydrats bedarf keines besonderen Experimentalbeweises. Zur Individualisirung der übrigen Verbindungen wurden folgende Versuche angestellt. — Eine beträchtliche Menge des Dihydrats wurde in einer wasserstofferfüllten Retorte abgedampft; sobald die Phosphorbase in ansehnlicher Menge überzugehen begann, bei etwa 190°, wurde die Operation unterbrochen und der alkalische Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid gefällt. Es fiel ein schmutziggelber amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag; die Mutterlauge lieferte beim Abdampfen tief-orangerothe Octaëder, welche in die entsprechende Jodverbindung übergeführt wurden. Das so erhaltene Salz erwies sich unzweideutig als ein Gemenge zweier Verbindungen. Das weniger lösliche Jodid schofs in schönen Krystallen an, welche alle Eigenschaften des Teträthylphosphoniumjodids besafsen und durch die Analyse als solches identificirt wurden.

I. 0,7480 Grm. Jodid gaben 0,6360 Grm. Jodsilber.

II. 0,3215 Grm. Jodid nochmals umkrystallisirt gaben 0,2760 Grm. Jodsilber.

	Theorie			Versuch	
	Oxäthylirtes Jodid	Vinylirtes Jodid	Teträthylirtes Jodid	I.	II.
Jod	43,80	46,69	46,35	45,94	46,38.

Das dem schwerlöslichen Jodidsalze entsprechende Platinsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,4727 Grm. Platinsalz gaben 0,4723 Grm. Kohlensäure und 0,2470 Grm. Wasser.

II. 0,4478 Grm. Platinsalz gaben 0,4442 Grm. Kohlensäure und 0,2305 Grm. Wasser.

III. 0,5430 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1510 Grm. Platin.

IV. 0,4097 Grm. Platinsalz gaben 0,1145 Grm. Platin.

V. 0,6140 Grm. Platinsalz gaben 0,1728 Grm. Platin.

Ich stelle die aus diesen Zahlen abgeleiteten Procente den theoretischen Werthen der Vinyltriäthyl- und der Tetr-äthylverbindung gegenüber.

	Theorie		Versuch				
	Vinyl-verbindung	Teträthyl-verbindung	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	27,41	27,26	27,25	27,05	—	—	—
Wasserstoff	5,14	5,68	5,80	5,71	—	—	—
Platin	28,19	28,02	—	—	27,81	27,94	28,14.

Die Wasserstoffbestimmung läfst keinen Zweifel, dafs die analysirte Verbindung das Teträthylphosphoniumsalz war. Die Bildung dieses Salzes aus dem Diphosphoniumhydrat ergiebt sich überdiefs aus der Analyse des entsprechenden Goldsalzes.

I. 0,5783 Grm. Goldsalz gaben 0,4158 Grm. Kohlensäure und 0,2200 Grm. Wasser.

II. 0,5795 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2352 Grm. Gold.

	Theorie		Versuch	
	Vinyl-verbindung	Teträthyl-verbindung	I.	II.
Kohlenstoff	19,83	19,75	19,61	—
Wasserstoff	3,71	4,11	4,22	—
Gold	40,70	40,53	—	40,59.

Hier gleichfalls ist die Wasserstoffbestimmung characteristisch. Das Resultat der Analyse findet in der krystallometrischen Untersuchung der Verbindung weitere Bestätigung.

Q. Sella hat die Krystalle des in Frage stehenden Jodids mit dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Teträthylphosphoniumjodid verglichen. Am Schlusse dieser Abhandlung habe ich die ausführliche Untersuchung dieses schönen Salzes, welche mir von meinem Freunde mitgetheilt worden ist, angefügt.

Viel weniger entscheidend sind die Versuche, welche ich für die Ansicht bieten kann, dafs die durch die Einwirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat gebildete Teträthylverbindung von der oxäthylirten Base begleitet ist. Was hauptsächlich zu Gunsten dieser Ansicht spricht, ist die reichliche Entwickelung von Triäthylphosphin während der Destillation, welche sich ohne die Annahme gleichzeitiger Bildung der oxäthylirten oder vinylirten Verbindung nicht erklären läfst. Es ist mir nicht gelungen, das die Teträthylphosphoniumverbindung begleitende löslichere Jodid im Zustand der Reinheit zu erhalten. Auch war ich nicht glücklicher, als ich versuchte, die beiden Verbindungen in der Form von Platinsalzen zu trennen. Beide Salze krystallisiren in Octaëdern von nahezu gleicher Löslichkeit. Gleichwohl lassen die folgenden Bestimmungen kaum einen Zweifel hinsichtlich der Gegenwart eines oxäthylirten Phosphoniums unter den Producten, welche sich durch die Einwirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat bilden.

I. 0,320 Grm. Platinsalz gaben 0,3091 Grm. Kohlensäure und 0,1625 Grm. Wasser.

II. 0,4675 Grm. Platinsalz gaben 0,4573 Grm. Kohlensäure und 0,2352 Grm. Wasser.

III. 0,3250 Grm. Platinsalz von derselben Bereitung mit Schwefelwasserstoff behandelt gaben 0,0890 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch		
	Teträthylverbind.	Oxäthylverbindung	I.	II.	III.
Kohlenstoff	27,26	26,07	26,24	26,67	—
Wasserstoff	5,68	5,43	5,64	5,59	—
Platin	28,02	26,81	—	—	27,38.

Die Versuchszahlen characterisiren ein Gemenge der beiden Platinsalze.

Die Einwirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat bedingt noch eine andere Umsetzung, auf die ich bereits angespielt habe, indem ich des mifsfarbigen amorphen Platinsalzes gedachte, welches sich auf Zusatz von Platinchlorid zu dem mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirten Zersetzungsproduct des Diphosphoniumhydrats niederschlägt.

Der folgende Paragraph enthält eine Skizze der fragmentarischen Erfahrung, welche ich hinsichtlich dieser Zersetzung gesammelt habe.

Paradiphosphoniumverbindungen.

Die Base, welche den mehrfach erwähnten amorphen gelben Platinniederschlag liefert, ist ein Uebergangsproduct von ephemerer Existenz. Prüft man während der Destillation den alkalischen Rückstand in der Retorte von Zeit zu Zeit mit Platinchlorid, so erhält man bald statt des krystallinischen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollkommen unlöslichen Niederschlags, welcher Anfangs der Operation erscheint, eine amorphe schmutziggelbe Fällung, welche sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure wieder auflöst. Unterbricht man nunmehr die Destillation, übersättigt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt mit ein Paar Tropfen Platinchlorid, so fällt ein mifsfarbiger Niederschlag, aus dessen Filtrat weiterer Zusatz von Platinlösung das amorphe Salz von lichtgelber Farbe und im Zustande der Reinheit niederschlägt. Diefs Salz zeigt, selbst unter stärkster Vergröfserung, keine Spur von krystallinischer Structur; im trockenen Zustande ist es aufserordentlich electrisch, so dafs es beim Reiben nach allen Richtungen zerstäubt.

Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf das Oxäthyl-triäthylphosphoniumhydrat. Wenn man die Operation zu geeigneter Zeit unterbricht und den neutralisirten Rückstand mit Platinchlorid versetzt, so beobachtet man sämmtliche bereits beschriebene Erscheinungen.

Die Verbindung, welche den amorphen gelben Niederschlag erzeugt, bildet sich endlich unter folgenden Bedingungen.

Mit dem Studium der Vinylverbindungen beschäftigt, deren Untersuchung ich in einem der vorhergehenden Paragraphen mitgetheilt habe, versuchte ich auch, das Bromid des Vinyl-triäthylphosphoniums durch die Einwirkung des Bromvinyls auf die Phosphorbase nach der Gleichung :

$$(C_2H_5)_3P + C_2H_3Br = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br$$

zu erhalten. Bei Anstellung des Versuchs hatte ich eine neue Gelegenheit, die Trägheit des Vinylbromids zu beobachten, von der ich mich bereits während meiner Studien in der Ammoniumreihe zur Genüge überzeugt hatte. Man kann einen Strom von Bromvinylgas durch Triäthylphosphin leiten, ohne dafs eine Spur davon absorbirt wird; die Phosphorbase läfst sich sogar in einer Atmosphäre von Bromvinyl ohne Veränderung destilliren. Das Bromvinyl — durch wiederholte Destillation bei niedriger Temperatur und schliefsliches Waschen mit lauem Wasser aufs Sorgfältigste von Bromäthylen befreit — wurde daher mit Triäthylphosphin in eine starke Glasröhre eingeschmolzen. Nach zweitägiger Digestion bei 100° war keine Veränderung wahrnehmbar und erst am dritten Tage begann sich eine gesonderte Schichte zähflüssiger Substanz am Boden der Röhre anzusammeln. Die Operation wurde daher bei höherer Temperatur fortgesetzt, und nach einer Digestion von weiteren drei Tagen, bei zwischen 160° und

180° schwankenden Temperaturen, war die Hälfte der Mischung zu einer festen Masse erhärtet, während eine durchsichtige Flüssigkeit oben aufschwamm. Beim Oeffnen der zuvor stark gekälteten Röhre schäumte diese Flüssigkeit unter Entwickelung eines mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases, theilweise wenigstens aus unverändertem Bromvinyl bestehend. Bei anderen Versuchen wurden die Röhren zerschmettert, ein Umstand, welcher auf die Gegenwart stark comprimirter permanenter Gase hinweist. Die von der festen Masse abgegossene Flüssigkeit erwiefs sich als eine Mischung von unzersetztem Bromvinyl mit freier Phosphorbase; die feste Masse war ein Gemenge verschiedener Substanzen. Bei der Behandlung mit Wasser blieb in kleiner Menge ein schön krystallisirtes perlmutterglänzendes Salz zurück, dessen Zusammensetzung bis jetzt unerforscht geblieben ist. Die filtrirte Lösung gab auf Zusatz von Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt sogleich den amorphen, gelben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure leichtlöslichen Platinniederschlag lieferte.

I. 0,5717 Grm. Platinsalz gaben 0,5211 Grm. Kohlensäure und 0,2538 Grm. Wasser.

II. 0,7623 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2228 Grm. Platin.

III. 0,6531 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise analysirt, gaben 0,1895 Grm. Platin.

Die Procente, welche diesen Zahlen entsprechen, characterisiren das Aethylendiphosphoniumplatinsalz.

$$C_{14}H_{34}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2.$$

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	24,91	24,85	—	—
H_{34}	34	5,05	4,93	—	—
P_2	62	9,19	—	—	—
Pt_2	197,4	29,27	—	29,23	29,01
Cl_6	213	31,58	—	—	—
	674,4	100,00.			

Die beiden Substanzen sind gleichwohl nicht identisch. Aufser der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften und in dem Verhalten zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zeigen beide Salze noch andere unverkennbare Unterschiede. Das krystallinische ist vollkommen unlöslich selbst in siedendem Wasser; das amorphe Salz löst sich leicht und fällt beim Erkalten wieder als amorpher Niederschlag. Indem ich diese besondere Modification als Paradiphosphoniumverbindung bezeichne, will ich sie einfach von dem gewöhnlichen Salze unterscheiden, ohne hinsichtlich der Natur der Verschiedenheit irgend welche Meinung geltend zu machen. Die Existenz der Diphosphoniumverbindungen im krystallinischen und im amorphen Zustand erinnert an das Verhalten einiger der in der Natur vorkommenden organischen Basen unter dem Einflusse der Wärme. Mehrere dieser Körper, welche sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, werden bekanntlich vollkommen amorph, wenn man sie einige Zeit lang über ihren Schmelzpunkt erhitzt.

Wie zu erwarten stand, gehen die Paradiphosphoniumverbindungen langsam und allmälig wieder in die gewöhnlichen Diphosphoniumsalze über*).

*) In mehreren Versuchen lieferte die Einwirkung des Bromvinyls auf das Triäthylphosphin eine Mischung von amorpher und krystallisirter Diphosphoniumverbindung.

Das Paradiphosphoniumhydrat aus der Platinverbindung durch successive Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Silberoxyd abgeschieden, verwandelt sich beim Abdampfen mit Jodwasserstoffsäure in eine gummiartige Masse, welche nur ganz allmälig krystallinische Structur annimmt. Nach vielfältigem Umkrystallisiren wurde endlich das characteristische Jodid mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten. Durch Behandlung mit Chlorsilber in das entsprechende Dichlorid übergeführt und mit Platinchlorid gefällt lieferte die Lösung alsbald wieder den wohlbekannten, in dieser Abhandlung so oft erwähnten krystallinischen Niederschlag. Um diesen Uebergang und insbesondere die Bildung von Diphosphoniumverbindungen durch die Einwirkung von Bromvinyl auf das Triäthylphosphin durch Zahlen festzustellen, wurde das durch Wechselwirkung der beiden zuletzt genannten Verbindungen erhaltene Bromid nach einander mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure behandelt. Nach oft wiederholtem Umkrystallisiren gab das Jodid bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,3388 Grm. Jodid (weifse Krystalle mit einem leichten Stich in's Gelbe) gaben 0,4017 Grm. Kohlensäure und 0,2077 Grm. Wasser.

II. 0,247 Grm. Jodid gaben 0,2255 Grm. Jodsilber.

Die Formel

$$C_{14}H_{34}P_2J_2 = \left[(C_2H_4)'' \begin{Bmatrix} (C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3P \end{Bmatrix}\right]'' J_2$$

verlangt :

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	32,43	32,34	—
H_{34}	34	6,57	6,81	—
P_2	62	11,97	—	—
J_2	254	49,03	—	49,33
	518	100,00.		

Diefs Ergebnifs wird durch die Analyse des krystallinischen Platinsalzes unzweifelhaft bestätigt.

> 0,3550 Grm. Salz gaben 0,3297 Grm. Kohlensäure und 0,1650 Grm. Wasser, entsprechend 25,33 pC. Kohlenstoff und 5,16 pC. Wasserstoff.

Die theoretischen Procente sind 24,91 Kohlenstoff und 5,05 Wasserstoff.

Der Uebergang einer Diphosphoniumverbindung aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand ist selbstverständlich *). Die Ueberführung des oxäthylirten Monophosphoniumhydrats in ein Diphosphoniumsalz, sowie die Bildung letzterer durch die Einwirkung des Bromvinyls auf das Triäthylphosphin beansprucht unsere Beachtung für einen Augenblick.

Die Umbildung des Oxäthyl-triäthylphosphoniumhydrats **) in das Diphosphoniumhydrat wird verständlich, wenn man sich erinnert, dafs zwei Molecüle der ersten Verbindung die Elemente eines Molecüls der zweiten und eines Molecüls Aethylenalkohol enthalten :

$$2\left[\left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\}O\right] = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_6O_2.$$

Ich war nicht im Stande zu bestimmen, ob sich die Gruppe $C_2H_6O_2$ in der That als Aethylenalkohol, oder — was wahrscheinlicher ist — als Aethylenoxyd oder selbst als Aldehyd absondert. Material und Geduld gingen zur Neige

---

*) Das Diphosphoniumsalz, welches sich durch die Einwirkung des Schwefelcyanäthylens auf das Triäthylphosphin bildet (siehe S. 55 dieses Bandes), liefert bei der ersten Fällung mit Platinchlorid ebenfalls das amorphe Platinsalz.

**) Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs die Reinheit der zu diesem Versuche verwendeten Substanz durch einen speciellen Versuch ermittelt worden war. Aus unvollständig gereinigtem bromäthylirten Bromid dargestellt, enthält die oxäthylirte Base in der Regel eine kleine Menge Diphosphoniumhydrat.

und es mufs die Entscheidung dieser Frage späteren Versuchen vorbehalten bleiben *).

Dieselbe Bemerkung gilt für die schärfere Entwickelung der Reaction zwischen dem Triäthylphosphin und dem Bromvinyl und der Bildung des Diphosphoniums unter diesen Verhältnissen. Zwei Molecüle Triäthylphosphin und zwei Molecüle Bromvinyl enthalten die Elemente eines Molecüls des Aethylendiphosphoniumbromids und eines Molecüls Acetylen.

$$2\,[(C_2H_5)_3P] + 2\,[C_2H_3Br] = \left[(C_2H_4)''\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right.\right]''Br_2 + C_2H_2.$$

Der Versuch zeigt in der That, dafs sich eine nicht unbeträchtliche Menge permanenten Gases entwickelt; allein es bilden sich gleichzeitig andere Producte und es wäre thöricht, länger bei der Interpretation dieser unvollendet gebliebenen Beobachtungen verweilen zu wollen.

Krystallform des Teträthylphosphoniumjodids.

„Rhomboëdrisches System :

111, 100 = 59° 32′.

Beobachtete Formen :

111, $10\bar{1}$, 100, 110, 210, $31\bar{1}$ (Fig. 47).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
111, $10\bar{1}$	=	90° 0′	89° 29′
111, 100	=	59 32	—
111, 110	=	40 22	40 22
111, 210	=	44 28	44 28
111, $31\bar{1}$	=	63 0	63 2
$10\bar{1}$, $01\bar{1}$	=	60 0	60 7
$10\bar{1}$, 100	=	41 43	41 44
$10\bar{1}$, 010	=	90 0	90 2

Fig. 47.

*) Der Uebergang der oxäthylirten Triäthylphosphoniumsalze in zweiatomige Verbindungen hat mich veranlafst, zu versuchen, ob sich die Verwandlung auch nach der Gleichung :

Winkel		Berechnet	Beobachtet
$10\bar{1}, 110$	=	55° 53′	55° 58′
$10\bar{1}, 101$	=	90 0	89 59
$10\bar{1}, 210$	=	45 32	45 30
$10\bar{1}, 120$	=	69 30	69 33
$10\bar{1}, 31\bar{1}$	=	27 0	26 58
$10\bar{1}, 13\bar{1}$	=	63 33	63 33
$100, 010$	=	96 34	96 31
$100, 110$	=	48 17	48 15
$100, 011$	=	99 54	—
$100, 210$	=	27 47	27 48
$100, 120$	=	68 47	68 42
$100, 021$	=	99 16	—
$100, 31\bar{1}$	=	26 27	26 26
$100, 13\bar{1}$	=	76 42	76 5
$100, \bar{1}31$	=	115 47	—
$110, 101$	=	68 14	68 8
$110, 210$	=	20 30	20 27
$110, 201$	=	57 8	—
$110, 102$	=	81 19	—
$110, 31\bar{1}$	=	32 16	—
$110, 3\bar{1}1$	=	69 46	—
$110, 1\bar{1}3$	=	98 51	—
$210, 120$	=	41 0	40 54
$210, 201$	=	41 0	—
$210, 021$	=	74 41	—
$210, 012$	=	88 56	—
$210, 31\bar{1}$	=	18 32	18 34
$210, 13\bar{1}$	=	50 30	—
$210, \bar{1}31$	=	89 20	—
$31\bar{1}, 13\bar{1}$	=	52 55	52 52

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]\\ H\end{matrix}\right\}O + (C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

bewerkstelligen ließe. Allein selbst bis auf 150° erhitzt bleibt eine Mischung der beiden Substanzen ohne Veränderung. Auch auf das Bromid des Oxäthyltriäthylphosphoniums ist die Phosphorbase ohne Einwirkung.

Winkel		Berechnet	Beobachtet
$31\bar{1}, 3\bar{1}1$	=	52° 55′	52° 59′
$31\bar{1}, \bar{1}31$	=	101 0	101 2
$31\bar{1}, \bar{1}13$	=	126 0	126 4.

Nach Naumann :

$$R = 83^0\ 26'.$$

Beobachtete Formen :

$$0R;\ \infty P2;\ R;\ -\tfrac{1}{2}R;\ \tfrac{2}{3}P2;\ \tfrac{4}{3}P2.$$

Nach Weifs :

$$a = 0{,}6793.$$

Beobachtete Formen :

$$\infty a : \infty a : \infty a : c;\quad a : \tfrac{1}{2}a : a : \infty c;\quad \infty a : a : a : c;$$
$$\infty a' : a' : a' : \tfrac{1}{2}c;\quad a : \tfrac{1}{2}a : a : \tfrac{1}{3}c;\quad a : \tfrac{1}{2}a : a : \tfrac{2}{3}c.$$

Nach Levy :

$$PP = 83^0\ 26'.$$

Beobachtete Formen :

$$a',\ d',\ P,\ b',\ b^{2},\ e_3.$$

Fig. 48.

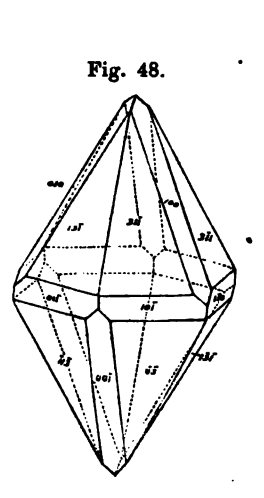


Fig. 49.

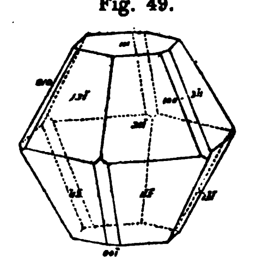
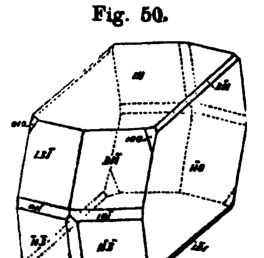


Fig. 50.



Beobachtete Combinationen :

$31\bar{1}$; 100, $10\bar{1}$ (Fig. 48).

$31\bar{1}$, 111, 100 (Fig. 49).

$31\bar{1}$, 111, $10\bar{1}$; 100 (Fig. 50).

$31\bar{1}$, 110, 100; $10\bar{1}$, 210 (Fig. 51 und 52).

$31\bar{1}$, 100, 110; $10\bar{1}$, 210, 111.

Die durch Behandlung des Triäthylphosphins mit Jodäthyl erhaltenen Krystalle zeigen die Formen Fig. 51 und 52.

Fig. 51.

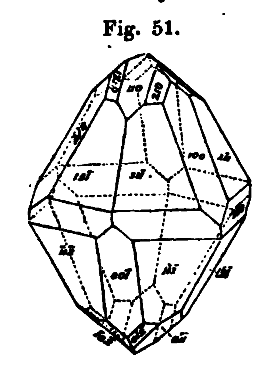
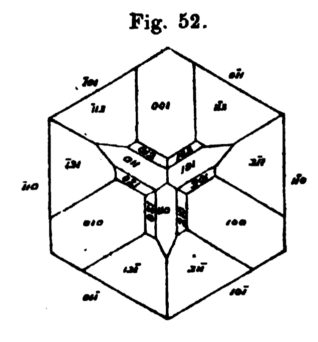


Fig. 52.



Die Krystalle, welche man erhält, wenn das Diphosphoniumhydrat der Einwirkung der Wärme ausgesetzt und das alkalische Reactionsproduct mit Jodwasserstoffsäure gesättigt wird, zeigen in grofsen etwas gelblichen Exemplaren die Form Fig. 48, in kleinen vollkommen weifsen Krystallen die Formen Fig. 49 und 50. Krystalle von der Form Fig. 50 kommen am häufigsten vor; sie scheinen mit einer der gröfseren Flächen des Prismas $10\bar{1}$ auf der Wand des Krystallisationsgefäfses aufgesessen zu haben.

Die Krystalle sind scharf. Alle Flächen, mit Ausnahme von 111, zeigen sehr starken Glanz. Die Krystalle sind optisch-positiv. Die Brechungsindices sind für den gewöhnlichen Strahl $\omega = 1{,}660$, und für die aufsergewöhnlichen $\varepsilon = 1{,}668$.

Die Krystalle des Teträthylphosphoniumjodids sind mit denen des Jodsilbers isomorph. Bei letzterem ist 111, 100

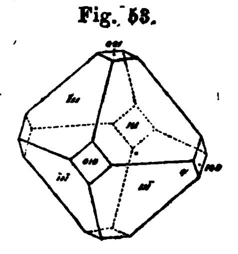
= 58° 27′ statt 59° 32′, wie beim Teträthylphosphoniumsalze gefunden wurde. Beide Salze zeigen denselben hexagonalen Habitus; beide sind optisch-positiv.“

Krystallform des Teträthylphosphoniumplatinsalzes.

„Monometrisches System :

Beobachtete Formen :

100, 111 (Fig. 53).


Fig. 53.

Winkel		Berechnet	Beobachtet
001, 111	=	54° 44′	54° 40′
111, 11$\bar{1}$	=	70 32	70 36.

Die Würfelflächen 100 haben starken Glanz; die Octaëderflächen 111 sind vielfach hohl. Keine Wirkung auf polarisirtes Licht. Farbe : Orangeroth.“

Ueber die Aether des Glycids und ihre Beziehungen zu den Aethern des Glycerins;

von *Reboul* *).

Reboul erinnert in der Abhandlung, von welcher wir hier einen Auszug geben, zunächst an die verschiedenen Aetherarten, welche sich von dem Glycerin ableiten : dafs eine erste Classe dieser Aetherarten aus Glycerin und Sauerstoffsäuren in der Art sich bildet, dafs in $C_6H_8O_6$ 1 oder 2 oder alle 3 vertretbaren Wasserstoffatome durch Säureradicale (und zwar bei Ersetzung mehrerer Wasserstoffatome durch

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] LX, 5.

dasselbe oder durch verschiedene Säureradicale) ersetzt werden; dafs eine zweite Classe von Aetherarten entsteht durch Einwirkung von 1 oder 2 oder 3 At. einer Wasserstoffsäure auf $C_6H_8O_6$ unter Elimination von 1 oder 2 oder 3 H_2O_2; und dafs eine dritte Reihe von Aetherarten möglich ist durch Ersetzung von 1 oder 2 oder 3 vertretbaren Wasserstoffatomen im Glycerin durch Alkoholradicale.

Den von dem Glycerin gebildeten Aetherarten stellt sich nun nach Reboul eine Classe von Verbindungen an die Seite, welche von einer Substanz $C_6H_6O_4$ abzuleiten sind, die von dem Glycerin $C_6H_8O_6$ um 2 HO verschieden und als das Anhydrid des letzteren zu betrachten ist; Reboul bezeichnet dieselbe als *Glycid*. Das Glycid mufs nach Reboul, als das Anhydrid eines dreiatomigen Alkohols, den zweiatomigen Alkoholen vergleichbar sein und zwei Reihen von Aetherarten bilden, deren Zusammensetzung ausdrückbar ist durch

$$C_6H_6O_4 + A - 2\,HO \quad (1)$$
$$\text{und} \quad C_6H_6O_4 + A + A' - 4\,HO, \quad (2)$$

wo A und A' ein s. g. Säurehydrat oder eine Wasserstoffsäure oder einen Alkohol, und zwar derselben oder verschiedener Art, bedeuten. Diese Aetherarten des Glycides differiren von denjenigen Aetherarten des Glycerins, die ihrerseits entstehen gemäfs den Formeln

$$C_6H_8O_6 + A - 2\,HO$$
$$\text{und} \quad C_6H_8O_6 + A + A' - 4\,HO,$$

um 2 HO, und durch Elimination von Wasser aus den letzteren (Glycerin-) Aetherarten hat Reboul die ersteren (Glycid-) Aetherarten dargestellt. Diese Elimination von Wasser liefs sich nicht direct bewirken, sondern auf einem ähnlichen Umwege, wie ihn Wurtz anwendete um aus dem Glycol $C_4H_6O_4$ das Aethylenoxyd $C_4H_4O_2$ darzustellen: nämlich durch vorgängige Ersetzung von H_2O_2 durch HCl und nachherige Wegnahme von HCl.

So läfst sich der einfach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ nicht direct darstellen aus dem einfach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther $C_6H_7ClO_4$, wohl aber durch die Einwirkung von Alkalien auf den zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther $C_6H_6Cl_2O_2$; und entsprechend ist der zweifach-bromwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_4Br_2$ darstellbar durch die Entziehung von Bromwasserstoffsäure aus dem dreifach-bromwasserstoffsauren Glycerinäther $C_6H_5Br_3$.

Die einfach-wasserstoffsauren Glycidäther können sich direct mit Wasser, mit Säuren oder mit Alkoholen zu Glycerinäthern vereinigen. Die Vereinigung mit Wasserstoffsäuren geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich; für die Vereinigung mit Wasser oder mit Sauerstoffsäuren ist Erwärmen auf 100°, für die Vereinigung mit Alkoholen selbst Erhitzen auf 150 bis 200° erforderlich. So bildet z. B. der einfach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ bei seiner Vereinigung mit den verschiedenen genannten Körpern folgende Glycerin-Aetherarten:

$C_6H_5ClO_2 + 2\,HO = C_6H_7ClO_4$
1f. chlorwasserstoffs. Glycerinäther

$C_6H_5ClO_2 + HBr = C_6H_6ClBrO_2$
chlorbromwasserstoffs. Glycerinäther

$C_6H_5ClO_2 + C_4H_4O_4 = C_6H_6(C_4H_3O_2)ClO_4$
essig-chlorwasserstoffs. Glycerinäther

$C_6H_5ClO_2 + C_4H_6O_2 = C_6H_6(C_4H_5)ClO_4$
äthyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther.

Die zweifach-wasserstoffsauren Glycidäther sind weniger geneigt, sich mit Wasser, Säuren und Alkoholen direct zu verbinden; diese Vereinigung scheint nur sehr langsam bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur vor sich zu gehen. Hingegen sind sie fähig, sich mit 2 At. Brom zu vereinigen, unter Bildung von Verbindungen, die mit den Bromüren des gechlorten oder gebromten Propylens metamer sind. So

bildet der zweifach-bromwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_4Br_2$ mit 2 Br eine Verbindung $C_6H_4Br_4$.

Die verschiedenen Aetherarten, welche aus Glycid und Wasserstoffsäuren entstehen, verhalten sich auch gegen alkoholische Lösungen von Alkalien oder die durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Alkohole entstehenden Flüssigkeiten wesentlich verschieden. Die einfach-wasserstoffsauren Glycidäther bilden einen 2 At. Alkoholradical enthaltenden Glycerinäther, wohl in Folge der Verbindung von 1 At. Alkohol mit dem zunächst entstehenden, 1 At. Alkoholradical enthaltenden Glycidäther (*A*); die zweifach-wasserstoffsauren Glycidäther lassen hingegen keinen Glycerinäther, sondern einen Glycidäther entstehen, welcher bei hinlänglich andauernder Einwirkung des Natriumalkoholats sich wieder, wahrscheinlich zu Diäthyl-Glycidäther, umwandelt (*B*) :

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{1f. chlorwasserstoffs. Glycidäther}}{C_6H_5ClO_2} + C_4H_5NaO_2 = \underset{\text{Aethyl-Glycidäther}}{C_6H_5(C_4H_5)O_4} + NaCl \\ \underset{\text{Aethyl-Glycidäther}}{C_6H_5(C_4H_5)O_4} + C_4H_6O_2 = \underset{\text{Diäthyl-Glycerinäther}}{C_6H_6(C_4H_5)_2O_6} \end{array}\right\} A$$

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{2f. chlorwasserstoffs. Glycidäther}}{C_6H_4Cl_2} + C_4H_5NaO_2 = \underset{\text{Aethyl-chlorwasserstoffs. Glycidäther}}{C_6H_4(C_4H_5)ClO_2} + NaCl \\ C_6H_4(C_4H_5)ClO_2 + C_4H_5NaO_2 = \underset{\text{Diäthyl-Glycidäther.}}{C_6H_4(C_4H_5)_2O_4} + NaCl \end{array}\right\} B$$

Die specielleren Resultate der Versuche Reboul's sind im Folgenden zusammengestellt.

Chlorwasserstoffsaurer Glycidäther $C_6H_5ClO_2$. — Dieser Körper, welcher mit Berthelot's Epichlorhydrin *) identisch ist, entsteht bei der Einwirkung wässeriger Alkalien auf zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther (Berthelot's Dichlorhydrin) $C_6H_6Cl_2O_2$. Um die letztere Verbindung in

*) Ann. Chem. Pharm. CI, 67.

gröfserer Menge darzustellen, leitet man nach Berthelot's Verfahren in ein bei 100° erhaltenes Gemische von 5 Vol. Glycerin *) und 4 Vol. krystallisirbarer Essigsäure Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung (die vollständige Sättigung erfordert lang andauerndes Einleiten des Chlorwasserstoffgases; die Flüssigkeit nimmt dabei um etwas mehr als ein Dritttheil an Volum zu), und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, wo der gröfste Theil des zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers zwischen 180 und 220° übergeht, gemischt mit viel essig- u. zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther (Berthelot's Acetodichlorhydrin; $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + 2\,HCl - 6\,HO$; Siedepunkt 205°) und mit wenig essigchlorwasserstoffsauren Glycerinäther (Acetochlorhydrin $C_{10}H_9ClO_6$; Siedepunkt 250°). Für die Bereitung von chlorwasserstoffsaurem Glycidäther ist die Reindarstellung des zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers durch fractionirte Destillation unnöthig, da der essig- u. zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther doch bei der Einwirkung von Kalihydrat unter Bildung von essigsaurem Kali zu zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther wird. Man setzt zu 500 Cubikcentimeter des zwischen 180 und 220° übergegangenen Destillats die noch laue Lösung von 350 Grm. Aetzkali in möglichst wenig Wasser in kleinen Portionen, wobei man jedesmal umschüttelt und die Flüssigkeit vor neuem Zusatz wieder erkalten läfst, läfst dann das Gemische 1 bis 2 Stunden lang ruhig stehen und decantirt nun die aufschwimmende leicht bewegliche ölige Schichte. Durch Destillation der letzteren, Aufsammeln des unter 165° Uebergehenden und wiederholtes fractionirtes Rectificiren dieser

*) Glycerin, wie es im Handel vorkommt, ist anwendbar; es wird durch Erhitzen über freiem Feuer, bis ein eingetauchtes Thermometer etwa 170° zeigt, von Wasser befreit.

Portion erhält man den bei 118 bis 119° siedenden chlorwasserstoffsauren Glycidäther rein. Dieser ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, von 1,194 spec. Gew. bei 11°; er riecht dem Chloroform ähnlich; er schmeckt erst süfs, dann brennend; er brennt mit heller und rufsender, grün gesäumter Flamme; er ist fast unlöslich in Wasser, nimmt aber eine geringe Menge desselben auf, von welcher er sich nur schwierig mittelst geschmolzenen Chlorcalciums befreien läfst; in Alkohol und in Aether löst er sich nach allen Verhältnissen. Die Analyse ergab der Formel $C_6H_5ClO_2$ entsprechende Zahlen :

berechnet :	38,9 pC. C;	5,4 H;	38,4 Cl
gefunden :	38,6 „ „	5,4 „	38,6 „

und die Dampfdichte wurde = 3,21 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und eine Condensation auf 4 Vol. zu 3,19 berechnet.

Der chlorwasserstoffsaure Glycidäther ist metamer mit Geuther's chlorwasserstoffsaurem Acroleïn, mit Riche's (nahezu bei derselben Temperatur siedendem) einfach-gechlortem Aceton, und mit dem Propionylchlorür.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf den chlorwasserstoffsauren Glycidäther mit sehr grofser Heftigkeit ein; bei tropfenweisem Zusatz der Säure unter Abkühlen wird die Flüssigkeit unter Wärmeentwickelung, ohne dafs sich Chlorwasserstoff entwickelt, zähe; wahrscheinlich bildet sich eine der Aetherschwefelsäure analoge gepaarte Säure. — Auch das Chlorzink wirkt heftig und bei mangelnder Abkühlung unter Chlorwasserstoffentwickelung und Verkohlung der Masse ein, während bei genügender Abkühlung einfach Verbindung der beiden Substanzen eintritt.

Wird der chlorwasserstoffsaure Glycidäther mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einem geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt, so wird er zu einer weifsen gummiartigen,

den Gefäfswandungen anhaftenden Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien unlöslich ist und durch Waschen mit Wasser von gleichzeitig entstandenem Chlorammonium befreit werden kann, auf Platinblech erhitzt erst bei hoher Temperatur sich zersetzt und einen reichlichen kohligen Rückstand hinterläfst, und mit Aetzkali erhitzt Ammoniak entwickelt. Die Analyse dieser Substanz gab der Formel $C_{12}H_{12}ClNO_4$ entsprechende Zahlen :

berechnet :	43,5 pC. C;	7,2 H;	21,4 Cl
gefunden :	43,1 „ „	7,5 „	20,9 „ ;

Reboul betrachtet dieselbe als entstanden gemäfs der Gleichung :

$$2\ C_6H_5ClO_2 + 2\ NH_3 = NH_4Cl + C_{12}H_{12}ClNO_4$$

und als eine Berthelot's Hemibromhydramid $C_{12}H_{12}BrNO_4$ (welches bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf zweifach-bromwasserstoffsauren Glycerinäther sich bildet) analoge Verbindung. — Wird der chlorwasserstoffsaure Glycidäther hingegen in der Kälte mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so verdickt er sich und nach einigen Tagen ist er ganz verschwunden; wird die syrupdicke Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt eingedampft, so scheidet sich Chlorammonium aus und ein unkrystallisirbares Salz bleibt in Lösung, aus welcher stark concentrirte Kalilauge eine bei Zusatz von Wasser sich wieder lösende gummiartige röthliche Base abscheidet.

Die Eigenschaft des chlorwasserstoffsauren Glycidäthers, sich mit Wasserstoffsäuren, Wasser, Alkoholen, Sauerstoffsäuren unter Bildung von Glycerinäthern zu vereinigen, gestattet Aetherarten des Glycerins darzustellen, welche sich in anderer Weise nur schwierig erhalten lassen.

Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf chlorwasserstoffsauren Glycidäther. Die bei dieser Einwirkung vor sich gehende Vereinigung ist von starker Wärmeentwickelung begleitet.

Bei dem Schütteln von chlorwasserstoffsaurem Glycidäther mit rauchender Salzsäure zeigt sich Temperaturerhöhung, die untere Schichte nimmt an Volum zu und nimmt eine ölartige Consistenz an, und wenn diese Schichte nun abgesondert und nach dem Waschen mit wässerigem kohlensaurem Natron und Trocknen mittelst Chlorcalcium destillirt wird, so zeigt sich bald ein constanter Siedepunkt bei 180° und hierbei geht reiner *zweifach - chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther* $C_6H_6Cl_2O_2$ über.

Mit Bromwasserstoffsäure ist die Einwirkung noch heftiger, und man darf, um Umherschleudern zu verhüten, diese Säure dem chlorwasserstoffsauren Glycidäther namentlich anfangs nur sehr allmälig zusetzen; auch hierbei nimmt der chlorwasserstoffsaure Glycidäther unter röthlicher Färbung an Volum zu, und wenn man diese Schichte von der überstehenden überschüssigen Bromwasserstoffsäure trennt, mit wässerigem kohlensaurem Natron wascht, mittelst Chlorcalcium trocknet und destillirt, so geht bei 197° reiner *bromchlorwasserstoffsaurer Glycerinäther* $C_6H_6ClBrO_2$ über. Derselbe ist eine farblose ölige Flüssigkeit, von schwachem, dem des zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers ähnlichem Geruch, äufserst wenig löslich in Wasser, von welchem er aber eine gewisse Menge aufnimmt. Sein spec. Gewicht ist 1,740 bei 12°; er brennt schwierig, mit rufsender grüngesäumter Flamme; concentrirte wässerige Kalilauge entzieht ihm 1 Aeq. Bromwasserstoff und macht chlorwasserstoffsauren Glycidäther frei. Die Analyse ergab der Formel $C_6H_6ClBrO_2$ entsprechende Zahlen :

berechnet :	20,75 pC. C;	3,46 H;	20,45 Cl;	46,10 Br
gefunden :	20,8 „ „	3,6 „	20,5 „	45,5 „ .

Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt auf chlorwasserstoffsauren Glycidäther mit äufserster Heftigkeit ein; jeder einfallende Tropfen der Säure bringt ein Zischen hervor und es

ist nothwendig, mit kaltem Wasser abzukühlen. Es entsteht ein schweres, stark durch Jod gefärbtes Oel, welches durch Schütteln erst mit wässerigem kohlensaurem Natron, dann mit verdünnter Kalilauge entfärbt, nachher mittelst Chlorcalcium entwässert wird. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit steigt der Siedepunkt bis etwa 215° und bei dieser Temperatur beginnt der *jodchlorwasserstoffsaure Glycerinäther* $C_6H_6ClJO_2$ überzugehen; der Siedepunkt bleibt dann bei 226° etwa längere Zeit constant und hebt sich erst gegen das Ende der Destillation um einige Grade. Bei der Destillation zersetzt sich ein kleiner Theil des Aethers und das Uebergegangene ist durch Jod stark gefärbt; wird eine Spur Phosphor der Flüssigkeit zugesetzt und diese vor Sonnenlicht geschützt, so ist sie nach 2 bis 3 Tagen farblos geworden, und durch Schütteln mit sehr verdünnter Kalilauge und Trocknen mittelst geschmolzenen Chlorcalciums läfst sie sich rein erhalten (doch färbt sie sich sehr leicht etwas, unter Zersetzung einer kleinen Menge derselben). Der jodchlorwasserstoffsaure Glycerinäther ist eine ölartige, fast geruchlose, am Lichte durch Freiwerden von etwas Jod sich färbende Flüssigkeit von 2,06 spec. Gewicht bei 10°; er ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether; er siedet bei 226°; er brennt nur sehr schwierig. Die Analyse ergab, im Vergleich zu den von der Formel $C_6H_6ClJO_2$ geforderten Zahlen :

berechnet :	16,3 pC. C;	2,7 H;	16,1 Cl;	57,6 J
gefunden :	16,4 „ „	2,7 „	16,5 „	56,8 „.

Beim Schütteln mit concentrirter wässeriger Kalilauge wird unter Entziehung von Jodwasserstoffsäure chlorwasserstoffsaurer Glycidäther frei. Wird aber der jodchlorwasserstoffsaure Glycerinäther lange Zeit mit verdünnter Kalilauge auf

100° erhitzt, so geht die Zersetzung weiter und man findet Chlorkalium, Jodkalium und Glycerin.

Bromwasserstoffsaurer Glycidäther $C_6H_5BrO_2$ bildet sich unter entsprechenden Bedingungen wie die analoge chlorwasserstoffsaure Verbindung, durch Einwirkung von Alkalien auf zweifach-bromwasserstoffsauren Glycerinäther; er wurde bei der Darstellung des letzteren durch Berthelot bereits als zufälliges Nebenproduct erhalten und als Epibromhydrin bezeichnet *). Er siedet bei 138 bis 140°. Mit rauchender Salzsäure vereinigt er sich zu bromchlorwasserstoffsaurem Glycerinäther von denselben Eigenschaften (namentlich scheidet auch aus dieser Verbindung wässeriges Kali chlorwasserstoffsauren Glycidäther ab), wie sie der aus chlorwasserstoffsaurem Glycidäther und Bromwasserstoffsäure dargestellte hat. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure vereinigt sich der bromwasserstoffsaure Glycidäther zu einer schweren, durch Jod stark gefärbten Flüssigkeit, welche sich bei 210° unter reichlicher Entwickelung von Joddämpfen zersetzt, und aus welcher sich jodbromwasserstoffsaurer Glycerinäther $C_6H_6BrJO_2$ im reineren Zustande nicht darstellen liefs.

Jodwasserstoffsaurer Glycidäther läfst sich nicht in entsprechender Weise wie der chlor- und der bromwasserstoffsaure Glycidäther darstellen, da sich weder bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure noch bei der von Jodphosphor auf Glycerin zweifach-jodwasserstoffsaurer Glycerinäther bildet. Man erhält aber den jodwasserstoffsauren Glycidäther in der Art, dafs man chlorwasserstoffsauren Glycidäther und Jodkalium, beide sorgfältig entwässert **), zwei

*) Ann. Chem. Pharm. CI, 71.

**) Bei Gegenwart von Wasser erhält man an der Stelle von jodwasserstoffsaurem Glycidäther $C_6H_5JO_2$ einfach-jodwasserstoffsauren Glycerinäther $C_6H_7JO_4$; etwas von dem letzteren Körper

bis drei Tage lang in geschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt; dem Product wird etwas Wasser zugesetzt, welches das neu gebildete Chlorkalium und das überschüssig zugesetzte Jodkalium auflöst und eine schwerere, durch Jod schwach röthlich-gelb gefärbte Flüssigkeit zurückläfst; diese Flüssigkeit wird destillirt und erst das bei 155 bis 160°, dann das bei 160 bis 180° Uebergehende gesondert aufgesammelt (bei 180 bis 185° tritt Zersetzung des noch Rückständigen unter Freiwerden von Jod ein); durch wiederholte Rectification des bei 160 bis 180° Uebergegangenen erhält man den jodwasserstoffsauren Glycidäther $C_6H_5JO_2$ rein. Er ist eine leichtbewegliche, ätherartig und schwach an Lauch erinnernd riechende Flüssigkeit von 2,03 spec. Gewicht bei 13°, unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether, entzündbar und unter Verbreitung von Joddämpfen verbrennend; am Lichte färbt er sich. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprachen der Formel $C_6H_5JO_2$:

berechnet :	19,5 pC. C;	2,7 H;	69,0 J
gefunden :	19,3 „ „	2,8 „	69,4 „

Er vereinigt sich direct mit Chlorwasserstoffsäure und giebt dieselbe Verbindung, welche auch aus $C_6H_5ClO_2$ und JH entsteht; mit Bromwasserstoffsäure vereinigt er sich zu bromjodwasserstoffsaurem Glycerinäther, mit Jodwasserstoffsäure zu einem zähen schweren, durch Jod stark gefärbten, wahrscheinlich zweifach-jodwasserstoffsauren Glycerinäther $C_6H_6J_2O_2$ einschliefsenden Körper.

Glycidäther mit 2 Aeq. Wasserstoffsäure. — Die gewöhnliche Darstellungsweise der Wasserstoffsäuren-Aetherarten ist hier nicht anwendbar; bei der (sehr heftigen) Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einfach-chlorwasser-

---

bildet sich stets und auf seiner Zersetzung beruht das bei etwa 185° auftretende Freiwerden von Jod.

stoffsauren Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ z. B. entsteht nicht der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_4Cl_2$, sondern dreifach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther $C_6H_5Cl_3$, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5ClO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl_3 + PO_2Cl_3.$$

Zur Darstellung des *zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers* $C_6H_4Cl_2$ bringt man in eine Retorte dreifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther (Berthelot's Trichlorhydrin) und Stücke von Kalihydrat, und erwärmt gelinde, wo eine lebhafte Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorkalium eintritt; das in die Vorlage Uebergehende bildet hier zwei Schichten, deren obere Wasser ist; die untere Schichte wird zur Beseitigung einer geringen Menge einfach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, geschüttelt, dann destillirt und so der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther als eine bei 101 bis 102° siedende Flüssigkeit gewonnen. Derselbe bildet eine leichtbewegliche, durchdringend ätherartig und schwach an Lauch erinnernd riechende, schwierig mit rufsender und grüner Flamme brennende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether nach allen Verhältnissen lösliche Flüssigkeit von 1,21 spec. Gewicht bei 20°. Die Analyse ergab der Formel $C_6H_4Cl_2$ entsprechende Zahlen:

berechnet :	32,4 pC. C ;	3,6 H ;	64,0 Cl
gefunden :	32,2 „ „	3,7 „	64,0 „

Der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther ist metamer mit Cahours' zweifach-gechlortem Propylen und mit Geuther's Acroleïnchlorid. Er scheint sich am Lichte unter gelblicher Färbung langsam zu zersetzen; auch bei der Destillation zersetzt er sich theilweise. Mit Wasserstoffsäuren vereinigt er sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber langsam bei 100° unter Bildung eines Glycerinäthers; mit

Wasser und mit Alkoholen vereinigt er sich auch unter den letzteren Umständen nicht. Weiteres über das Verhalten desselben wird unten besprochen.

Läfst man auf den einfach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ Phosphorsuperbromid einwirken, destillirt das Product und befreit das Destillat vom Phosphoroxybromid mittelst kalten Wassers und rectificirt, so erhält man den chlor- u. zweifach-bromwasserstoffsauren Glycerinäther (Chlorhydrodibromhydrin) $C_6H_5Br_2Cl$ als eine bei 202 bis 203 siedende Flüssigkeit von 2,085 spec. Gewicht bei 9°. Festes Kalihydrat (Kalilauge wirkt selbst concentrirt und in der Hitze nicht ein) zersetzt ihn bei gelindem Erwärmen unter heftiger Einwirkung; es destillirt wiederum Wasser und eine eine untere Schichte in der Vorlage bildende Flüssigkeit über, die in entsprechender Weise, wie es eben angegeben wurde, gereinigt den *chlorbromwasserstoffsauren Glycidäther* C_6H_4ClBr giebt. Dieser ist eine bei Lichtabschlufs farblose, am Lichte sich gelb färbende, bei 126 bis 127°, doch unter theilweiser Zersetzung, siedende, ähnlich wie der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther riechende Flüssigkeit von 1,69 spec. Gewicht bei 14°. Die Analyse gab der Formel C_6H_4ClBr entsprechende Zahlen :

berechnet :	23,1 pC. C;	2,6 H;	22,8 Cl;	51,4 Br
gefunden :	23,1 » »	2,6 »	22,7 »	51,1 »

Bei zweitägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° schien dieser Glycidäther sich nicht bemerklich zu verändern. Natrium wirkt nicht in der Kälte, aber in der Hitze allmälig unter Bildung von Bromnatrium ein. Das Product der nicht glatt verlaufenden Reaction wurde nicht genauer untersucht.

Zweifach - bromwasserstoffsaurer Glycidäther $C_6H_4Br_2$ wird erhalten durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf dreifach - bromwasserstoffsauren Glycerinäther (Tribromhydrin) $C_6H_5Br_3$; gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge

Acroleïn. Durch Destillation des bei dieser Reaction übergegangenen schweren Oels nach dem Trocknen desselben und Rectification des unter 156° Uebergegangenen erhält man den zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäther als eine in Wasser unlösliche, deutlich lauchartig riechende Flüssigkeit von 2,06 spec. Gewicht bei 11°, welche bei 151 bis 152°, doch unter theilweiser Zersetzung und röthlichgelber Färbung (diese tritt auch bei Einwirkung des Lichtes ein), siedet. Die Analysen dieser, mit dem zweifach-gebromten Propylen und mit dem einfach-gebromten Allylbromür isomeren Substanz entsprachen der Formel $C_6H_4Br_2$:

berechnet :	18,0 pC. C ;	2,0 H ;	80,0 Br
gefunden :	17,8 „ „	2,0 „	79,6 „

Eine entsprechende Jodverbindung liefs sich nicht darstellen.

Einwirkung des Broms auf zweifach-wasserstoffsaure Glycidäther. — Bei tropfenweisem Zusatz von Brom zu zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther $C_6H_4Cl_2$ verschwindet ersteres unter Zischen, ohne dafs sich Bromwasserstoff entwickelt. Wenn man mit dem Zusatz von Brom aufhört, sobald die Flüssigkeit sich schwach röthlich zu färben beginnt, das Product destillirt und das bei dem constanten Siedepunkt 220 bis 221° Uebergehende besonders auffängt, so erhält man eine Verbindung $C_6H_4Cl_2Br_2$ als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 2,10 spec. Gew. bei 13°. Die Analyse entsprach der Formel $C_6H_4Cl_2Br_2$:

berechnet :	13,3 pC. C ;	1,5 H ;	244,3 AgCl u. AgBr
gefunden :	13,2 „ „	1,7 „	243,0 „ „ „

Eben so wird der chlorbromwasserstoffsaure Glycidäther C_6H_4ClBr durch Einwirkung von Brom zu einer in Wasser unlöslichen, bei etwa 238° unter Entwickelung einiger Bromwasserstoffsäuredämpfe siedenden Flüssigkeit von 2,39 spec. Gewicht bei 14° und der Zusammensetzung $C_6H_4ClBr_3$:

berechnet : 11,4 pC. C; 1,3 H; 136,8 AgCl u. AgBr
gefunden : 11,2 „ „ 1,4 „ 136,2 „ „ „

und der zweifach-bromwasserstoffsaure Glycidäther $C_6H_4Br_2$ zu einer unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäuredämpfen bei 250 bis 252° siedenden Flüssigkeit von 2,64 spec. Gewicht und der Zusammensetzung $C_6H_4Br_4$:

berechnet : 10,0 pC. C; 1,1 H; 89,9 Br.
gefunden : 10,1 „ „ 1,2 „ 89,4 „

Einwirkung des Ammoniaks auf zweifach-wasserstoffsaure Glycidäther. — In einer Mischung von zweifach-bromwasserstoffsaurem Glycidäther und alkoholischer Ammoniakflüssigkeit scheidet sich allmälig Bromammonium aus; zur Beschleunigung und Vervollständigung der Einwirkung ist mehrstündiges Erhitzen in geschlossener Röhre auf 100° erforderlich. Wird das Product der Einwirkung durch Erhitzen im Wasserbad vom überschüssigen Alkohol befreit, der Rückstand zur Lösung des Bromammoniums mit Wasser versetzt, das dabei ungelöst bleibende Oel in Salzsäure gelöst und aus der Lösung mittelst Kali wieder ausgeschieden, so erhält man eine ölige, mit Simpson's Dibromallylamin *) identische Base, deren Platindoppelsalz der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N,\ HCl + PtCl_2$$

entsprechende Zahlen bei der Analyse gab :

berechnet : 15,6 pC. C; 2,2 H; 21,4 Pt
gefunden : 15,8 „ „ 1,9 „ 20,7 u. 20,4 „

Reboul erklärt die Bildung derselben durch die Gleichung :

$$2\,C_6H_4Br_2 + 3\,NH_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NH_4Br.$$

Weiter untersuchte Reboul die *Einwirkung von Sauerstoffsäuren auf einfach-wasserstoffsaure Glycidäther.* Diese

---

*) Ann. Chem. Pharm. CIX, 362.

Einwirkung geht erst bei erhöhter Temperatur vor sich; es bildet sich dabei ein gemischter Glycerinäther, an dessen Zusammensetzung 1 At. Wasserstoffsäure und 1 At. Sauerstoffsäure Theil hat. Wird eine Mischung gleicher Volume Essigsäure $C_4H_4O_4$ und einfach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers $C_6H_5ClO_2$ in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 100° erhitzt, so ist der Inhalt der Röhre ölartig geworden und durch fractionirte Destillation läfst sich aus ihm eine erhebliche Menge essig-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers $C_6H_6(C_4H_3O_2)ClO_4$ (Berthelot's Acetochlorhydrin) isoliren.

Die Einwirkung des Wassers auf einfach-wasserstoffsaure Glycidäther erfolgt auch erst bei erhöhter Temperatur und unter Bildung einer Glycerin-Aetherart. Wird 1 Vol. chlorwasserstoffsaurer Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ mit $^1/_2$ Vol. Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen 36 Stunden lang auf 100° erhitzt, so vereinigen sich die zwei vorher getrennten Schichten zu einer öligen neutralen Flüssigkeit, die aus Wasser, unverändert gebliebenem einfach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther, einfach-chlorwasserstoffsaurem und zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther und Glycerin besteht. Der vorherrschende Bestandtheil, einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther (Chlorhydrin) $C_6H_7ClO_4$ läfst sich leicht durch Destillation dieses Gemenges isoliren; bei dem Erhitzen desselben gehen zuerst Wasser (unter stofsweisem Kochen der Flüssigkeit) und einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther, dann zwischen 190 und 220° zweifach- und einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther, dann zwischen 220 und 240° fast nur einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther über, und im Rückstand ist Glycerin nebst einer in Aether löslichen chlorhaltigen Substanz enthalten. Die secundäre Bildung von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther $C_6H_6Cl_2O_2$ und von Glycerin, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_5ClO_2 + 4\,HO = C_6H_6Cl_2O_2 + C_6H_8O_6$$

oder

$$C_6H_7ClO_4 + 2\,HO = C_6H_8O_6 + HCl$$
$$C_6H_5ClO_2 + HCl = C_6H_6Cl_2O_2$$

hat um so mehr statt, bei je höherer Temperatur operirt wird.

Eine noch höhere Temperatur ist für die *Einwirkung der Alkohole auf einfach-wasserstoffsaure Glycidäther* erforderlich; man mufs während mehrerer Stunden in geschlossenen Gefäfsen auf etwa 200° erhitzen. Die directe Vereinigung beider Substanzen, z. B.

$C_6H_5ClO_2$	+	$C_{10}H_{12}O_2$	=	$C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$
Chlorwasserstoffs. Glycidäther		Amyl-alkohol		Amyl-chlorwasser-stoffs. Glycerinäther

ist begleitet von einer secundären Reaction :

$2\,C_6H_5ClO_2$	+	$2\,C_{10}H_{12}O_2$	=	$C_6H_6Cl_2O_2$	+	$C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$
Chlorwasserstoffs. Glycidäther		Amyl-alkohol		2f.-chlorwasser-stoffs. Glycerinäther		Diamyl-Glycerinäther.

Die 1 At. Alkoholradical und 1 At. Chlor enthaltenden Glycerin-Aetherarten geben bei der Einwirkung wässeriger Alkalien 1 At. Chlorwasserstoffsäure ab, unter Bildung einer Glycid-Aetherart :

$C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$	$-$ HCl	=	$C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$,
Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther			Amyl-Glycidäther

und letztere kann unter Aufnahme von 1 At. Chlorwasserstoff direct wieder die vorher bestandene Glycerin-Aetherart regeneriren.

Erhitzt man ein Gemische gleicher Volume einfach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers und Amylalkohol 10 bis 12 Stunden lang in geschlossener Röhre auf 220°, so wird die Flüssigkeit ölartiger und schwach gelblich; sie beginnt gegen 140° zu sieden, zuerst gehen Amylalkohol und einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther über und oberhalb 190 bis gegen 280° (wo man die Destillation unterbricht) ist dem

Destillat auch zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther beigemischt. Durch wiederholtes Rectificiren des zwischen 215 und 250° übergegangenen, besonders aufzusammelnden Theils läfst sich der Amyl-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther als eine bei etwa 235° siedende Flüssigkeit isoliren, welche indessen in reinem Zustande besser nach dem unten anzugebenden Verfahren dargestellt wird. Durch Schütteln dieser Flüssigkeit, oder geradezu des bei der vorhergehenden Operation zwischen 225 und 260° Uebergegangenen, mit überschüssiger siedender concentrirter Kalilauge, wo sich Chlorkalium und ein aromatisch riechendes Oel bilden, Zusatz von Wasser zum Auflösen des Chlorkaliums, Destilliren des von der wässerigen Lösung getrennten Oels und mehrmaliges Rectificiren des hierbei zwischen 180 und 220° Uebergehenden erhält man den *Amyl-Glycidäther* rein. Derselbe ist eine leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, bei 188° siedende Flüssigkeit von 0,90 spec. Gewicht bei 20°, entzündlich und mit heller Flamme brennend, aromatisch und reifen Quitten ähnlich riechend; die Analyse ergab der Formel $C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$ entsprechende Zahlen :

berechnet : 66,6 pC. C ; 11,1 H
gefunden : 66,1 „ „ 11,2 „

Wird diese Aetherart mit rauchender Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, so ändert sich der Geruch der Flüssigkeit und diese wird öliger; bei der Destillation geht bei 235° siedender *Amyl-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther* über, eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0 bei 20° und der Zusammensetzung $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$:

berechnet : 53,2 pC. C ; 9,2 H ; 19,6 Cl
gefunden : 53,1 „ „ 9,4 „ 19,4 „

Ebenso vereinigt sich der Amyl-Glycidäther direct mit Bromwasserstoffsäure und mit Jodwasserstoffsäure; mit der letzteren ist die Einwirkung besonders heftig und es entsteht

amyl-jodwasserstoffsaurer Glycerinäther, eine schwere, abstofsend riechende, bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit.

Nach mehrstündigem Erhitzen gleicher Volume Amyl-Glycidäther und Wasser in geschlossener Röhre auf 200° finden sich in der Röhre zwei Schichten, eine untere weniger beträchtliche und eine obere, die eine Lösung von Amyl-Glycerinäther in Wasser ist. Letztere Schichte giebt, nach dem Schütteln mit wässerigem kohlensaurem Kali destillirt, den durch nochmalige Rectification zu reinigenden *Amyl-Glycerinäther*, eine farblose dickliche, in Wasser lösliche (1 Vol. des Amyl-Glycerinäthers mischt sich noch mit 2 Vol. Wasser, nicht mit mehr), in Aether nach jedem Verhältnifs lösliche, bei 260 bis 262° siedende, mit heller Flamme brennende Flüssigkeit von 0,98 spec. Gewicht bei 20° und der Zusammensetzung $C_6H_7(C_{10}H_{11})O_6$:

berechnet :	59,2	pC.	C;	11,1 H
gefunden :	59,1	„	„	11,3 „

Bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf einfach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther bilden sich die secundären Producte (vgl. S. 234) viel reichlicher. Eine Mischung gleicher Volume beider Körper wird bei 10stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° unter beträchtlicher ($^1/_6$ betragender) Volumverminderung zu einer öligen, pfefferartig riechenden Flüssigkeit, welche bei der Destillation gröfstentheils bei 188 bis 189° übergeht. Diese Portion des Destillats, obschon einen constanten Siedepunkt zeigend, ist ein Gemische von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther, Aethyl-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther und Diäthyl-Glycerinäther, welche Substanzen sich wegen der nahen Uebereinstimmung ihrer Siedepunkte (180, 188 und 193°) nicht von einander trennen lassen. Heifse concentrirte Kalilauge zersetzt diese Flüssigkeit unter Bildung von Chlorkalium

und eines aufschwimmenden, ätherartig riechenden, bei der Destillation gröfstentheils zwischen 126 und 130° übergehenden Oels, welches *Aethyl-Glycidäther* (Siedepunkt 128 bis 129°) ist, welchem viel chlorwasserstoffsaurer Glycidäther beigemischt ist, der sich des nahezu gleichen Siedepunkts (119°) wegen nicht vollständig davon trennen läfst. Mittelst alkoholischer Kalilösung möglichst gereinigt ist der Aethyl-Glycidäther eine leichtbewegliche, schwach und angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, löslich in dem 4- bis 5fachen Volum kalten Wassers, etwas löslicher in heifsem; er wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung abgeschieden; er brennt mit wenig leuchtender Flamme; sein spec. Gewicht ist nahezu das des Wassers; er siedet bei 128 bis 129°. Mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt er sich zu *Aethyl-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther*, einer bei 188° siedenden, pfefferartig und stechend riechenden, in Wasser unlöslichen, in Chlorwasserstoffsäure etwas löslichen, brennbaren Flüssigkeit; auch mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure vereinigt er sich.

Glycerin-Aetherarten mit 2 At. Alkoholradical. — Während die Glycerin-Aetherarten, welche 1 At. Alkoholradical und 1 At. Chlor in sich enthalten, an wässerige Alkalien 1 At. Chlorwasserstoffsäure abgeben, erleiden sie bei Einwirkung der s. g. Alkoholate der Alkalimetalle eine andere Umwandlung, wobei sich Glycerinäther mit 2 At. Alkoholradical (welche verschiedener Art sein können) bilden. So entsteht entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4 + C_4H_5NaO_2 = C_6H_6(C_{10}H_{11})(C_4H_5)O_6 + NaCl$$

der *Aethylamyl-Glycerinäther* bei Zusatz des Amyl-chlorwasserstoffsauren Glycerinäthers zu Natriumalkoholat; wird die nach Zusatz von Wasser zu dem Product aufschwimmende Flüssigkeit rectificirt, so erhält man eine bei 238 bis 240° siedende, in Wasser unlösliche, mit heller Flamme brennende,

ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,92 und der Zusammensetzung $C_6H_6(C_{10}H_{11})(C_4H_5)O_6$:

berechnet : 63,1 pC. C; 11,6 H
gefunden : 62,7 „ „ 11,7 „

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Aethyl-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther auf die Natriumverbindung des Amylalkohols.

Die Glycerinäther mit 2 At. desselben Alkoholradicals lassen sich gleichfalls in dieser Weise erhalten, vortheilhafter jedoch durch die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Glycerinäther mit 2 oder die Glycidäther mit 1 At. Chlor. Zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther (Dichlorhydrin) $C_6H_6Cl_2O_2$ übt auf die Natriumverbindung des Amylalkohols eine sehr lebhafte Einwirkung aus; wird dann Wasser zum Auflösen des Chlornatriums zugesetzt und die aufschwimmende ölige Schichte destillirt, das zwischen 275 und 290° Uebergegangene noch 1- bis 2 mal rectificirt, so erhält man den *Diamyl-Glycerinäther* als eine bei 272 bis 274° siedende, in Wasser unlösliche, stark riechende, mit leuchtender und rufsender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,907 spec. Gewicht bei 9°, welche durch Kali nicht angegriffen wird, bei dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäfsen auf 100° Chloramyl giebt. Ihre Analyse entsprach der Formel $C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$:

berechnet : 67,2 pC. C; 12,1 H
gefunden : 67,0 „ „ 12,0 „

Die Bildung erklärt sich entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_6Cl_2O_2 + 2\,C_{10}H_{11}NaO_2 = 2\,NaCl + C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6,$$

oder nach Reboul richtiger, bei Berücksichtigung der successiven Phasen des Vorgangs, durch die Gleichungen :

$$C_6H_6Cl_2O_2 + C_{10}H_{11}NaO_2 = C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4 + NaCl$$
$$C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4 + C_{10}H_{11}NaO_2 = C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6 + NaCl.$$

Durch Anwendung der Natriumverbindung des Aethylalkohols an der Stelle der des Amylalkohols erhält man in

entsprechender Weise den *Diäthyl-Glycerinäther* $C_6H_6(C_4H_5)_2O_6$, die von Berthelot bereits durch Einwirkung von Bromäthyl auf ein Gemische von Glycerin und Kali dargestellte und als Diäthylin bezeichnete Verbindung *). Reboul bestimmte die Dampfdichte derselben zu 5,22; dieselbe berechnet sich zu 5,14.

Der einfach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther giebt bei Einwirkung auf die Natriumverbindungen der Alkohole ganz dieselben Producte, wie der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther; der Glycidäther $C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$, welchen man etwa bei dem Vorgang :

$$C_6H_5ClO_2 + C_{10}H_{11}NaO_2 = NaCl + C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$$

erwarten könnte, wirkt auf den hierbei nie fehlenden unverbundenen Amylalkohol unter Bildung von Diamyl-Glycerinäther ein :

$$C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4 + C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6.$$

Glycerin-Aetherarten mit 1 At. Alkoholradical. — Diese Aetherarten bilden sich bei Einwirkung von einfach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther (Chlorhydrin) $C_6H_7ClO_4$ auf Natriumalkoholate. Bei Zusatz von einfach-chlorwasserstoffsaurem Glycerinäther zu Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$ scheidet sich unter lebhafter Einwirkung Chlornatrium aus; man erhitzt im Oelbad auf 200° zur Verjagung des überschüssigen Alkohols, setzt zu dem rückständigen Brei Wasser und dann kohlensaures Kali, und schüttelt mit Aether, welcher den Aethyl-Glycerinäther auflöst; der nach Verdampfen des Aethers im Wasserbade bleibende Rückstand giebt bei wiederholter fractionirter Destillation eine kleine Menge *Aethyl-Glycerinäther* als eine bei 225 bis 230° siedende, in Wasser lösliche und aus dieser Lösung durch kohlensaures Kali abscheidbare ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_7(C_4H_5)O_6$:

---

*) Ann. Chem. Pharm. XCII, 303.

berechnet : 50,0 pC. C; 10,0 H
gefunden : 50,5 " " 10,2 " .

Die Bildung dieser Aetherart erfolgt entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_7ClO_4 + C_4H_5NaO_2 = C_6H_7(C_4H_5)O_6 + NaCl.$$

Auf den dreifach - chlorwasserstoffsauren Glycerinäther (Trichlorhydrin) wirkt ein Natriumalkoholat nicht in der Art ein, dafs eine Glycerin-Aetherart mit 3 At. Alkoholradical entstünde, sondern es entsteht dabei, wie bei der Einwirkung von Aetzkali, beispielsweise entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_5Cl_3 + C_4H_5NaO_2 = NaCl + C_4H_6O_2 + C_6H_4Cl_2$$

ein Glycidäther, welcher dann noch weiter auf das überschüssige Natriumalkoholat einwirkt.

Setzt man tropfenweise einfach - chlorwasserstoffsauren Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ zu alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (jeder Tropfen verschwindet nach dem Untersinken in der Flüssigkeit rasch unter einer Art Explosion), bis die Flüssigkeit entfärbt ist, destillirt den gröfseren Theil des Alkohols im Oelbad ab, und setzt Wasser zum Rückstand zum Auflösen des Chlorkaliums, so scheidet sich am Boden des Gefäfses eine zähe Flüssigkeit aus, welche, getrennt und wiederholt gewaschen, nach einigen Tagen zu einem durchscheinenden elastischen Körper wird. Dieser ist wahrscheinlich $C_6H_6S_2O_2$ (gefunden 35,7 pC. S; berechnet 35,5); er riecht schwach und unangenehm, wird über 90° erwärmt weich, ist unlöslich in Wasser und in Aether, etwas löslich in Alkohol, und giebt in dieser Lösung mit essigsaurem Blei einen weifsen, mit essigsaurem Kupfer einen grünlichgelben Niederschlag; durch Chlorwasserstoffsäure wird er auch in der Hitze nicht angegriffen.

Reboul bespricht noch die Zulässigkeit der Annahme, wie die Glycerin-Aetherarten von dem Glycerin $C_6H_8O_6$, so die s. g. Glycid-Aetherarten von einer als Glycid bezeichneten

Substanz $C_6H_6O_4$ abzuleiten, und seine erfolglosen Versuche, die letztere zu isoliren. Chlorwasserstoffsaurer Glycerinäther $C_6H_7ClO_4$ giebt bei der Einwirkung von wässeriger Kalilösung nicht Glycid $C_6H_6O_4$ sondern Glycerin $C_6H_8O_6$; bei der, erst bei höherer Temperatur in geschlossenen Gefäfsen erfolgenden, Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Bleioxyd auf einfach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther erfolgt Explosion der Röhren; die Einwirkung von Baryt auf chlorwasserstoffsauren Glycerinäther ergab zweifelhafte Resultate.

Ueber das Verhalten der Selensäure zum Aethylalkohol;

von *Chr. Fabian* *).

Darstellung der Selensäure. — Diese wurde zunächst im Wesentlichen nach Mitscherlich's Verfahren ausgeführt, nach welchem man Selen in überschüssiger Salpetersäure löst, die Lösung mit kohlensaurem Natron sättigt, abdampft, den aus selenigsaurem und salpetersaurem Natron bestehenden Rückstand schwach glüht, die Masse in salpetersäurehaltigem Wasser löst, rasch eindampft, von dem sich abscheidenden krystallinischen wasserfreien Salz die überstehende Flüssigkeit noch heifs abgiefst, den gröfsten Theil des Salpeters in der Kälte auskrystallisiren läfst, die von den Salpeterkrystallen getrennte Mutterlauge abermals einkocht, wobei wiederum selensaures Salz sich abscheidet u. s. w., das so erhaltene Natronsalz durch Umkrystallisiren reinigt, die wässerige

*) Im Auszug aus Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1860.

Lösung desselben durch salpetersaures Bleioxyd fällt, das gut ausgewaschene in Wasser vertheilte selensaure Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft, bis ein eingesenktes Thermometer 265 bis 270° zeigt. Modificirt wurde dieses Verfahren zunächst in so fern, als rohes schwefelhaltiges Selen unmittelbar in Arbeit genommen und aus der salpetersauren, sowohl Schwefelsäure als Selensäure *) enthaltenden Lösung des rohen Selens, nachdem zur Reduction der Selensäure anhaltend mit Salzsäure zum Kochen erhitzt worden war, die Schwefelsäure mittelst salpetersauren Baryts ausgefällt wurde (ein etwaiger kleiner Ueberschufs von Barytsalz schadet nicht, da dieser nach der Lösung der Schmelze als selensaurer Baryt zurückbleibt). Die von Mitscherlich vorgeschriebene Reindarstellung des selensauren Natrons, welche aufser dem Zeitaufwand den Nachtheil hat, stets selenhaltige Mutterlaugen zu liefern, läfst sich dadurch umgehen, dafs man die nach dem Schmelzen erhaltene, aus selensaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron bestehende Masse in Wasser gelöst zur Zerstörung des salpetrigsauren Salzes mit einem nicht zu geringen Ueberschufs von Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dann erst mit salpetersaurem Bleioxyd ausfällt.

Uebereinstimmend mit Wohlwill's Beobachtungen **) ergab es sich, dafs das selensaure Bleioxyd nur sehr schwierig und unvollständig durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das von Wohlwill angegebene Verfahren zur Darstellung der Selensäure — Chlor zu in Wasser suspendirtem selenigsaurem Kupferoxyd bis zur Umwandlung des letzteren zu selensaurem Salz zu leiten, die Flüssigkeit mit reinem kohlen-

*) Bei dem Lösen von Selen in Salpetersäure bilden sich stets nicht unerhebliche Mengen Selensäure.

**) Ann. Chem. Pharm. CXIV, 169.

saurem Kupferoxyd zu sättigen, das selensaure Kupferoxyd vom Kupferchlorid durch Fällen mit Alkohol oder durch Krystallisation zu trennen, und es in wässeriger Lösung mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen — ist dem von Mitscherlich angegebenen vorzuziehen. 80 Grm. rohen Selens gaben nach ersterem Verfahren 142, nach letzterem kaum 80 Grm. Selensäurehydrat.

Wird die durch Zersetzung von selensaurem Kupferoxyd oder selensaurem Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene verdünnte Selensäure über freiem Feuer abgedampft, so findet stets, namentlich so lange die Flüssigkeit noch nicht siedet, an den heifsen Wänden spurenweise Zersetzung unter Abscheidung von Selen statt, welches sich im Verlaufe des weiteren Abdampfens wieder auflöst. Das Selen scheint sich bei dem Kochen mit concentrirter Selensäure zu lösen, ohne dafs sich selenige Säure bildet (schwefligsaures Natron bewirkt in der Lösung keine Reduction von Selen), und diese Lösung scheidet auch bei nachherigem Verdünnen mit Wasser kein Selen aus.

Die durch Abdampfen bis 265° erhaltene wässerige Selensäure zeigte das spec. Gewicht 2,609 und einen Gehalt von 83,21 pC. SeO_3; der Formel SeO_3, HO entsprechen 87,67 pC. SeO_3. Stärkere Concentration der Säure läfst sich durch weiteres Abdampfen, da bei 285° Zersetzung zu seleniger Säure und Sauerstoff beginnt, nicht erreichen; wohl aber, indem man die Säure wiederholt möglichst heifs (etwa 240 bis 260°) unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure bringt und bis auf einige Linien Luftdruck evacuirt. So wurde eine Säure von 2,627 spec. Gew. und mit 85,46 pC. SeO_3 erhalten; solche Säure ist in dem Folgenden als Selensäurehydrat bezeichnet.

Verhalten der Selensäure zum Alkohol.

Bei dem Mischen von absolutem oder höchst rectificirtem Weingeist mit Selensäurehydrat findet Erwärmung statt, durch welche (bei Anwendung gleicher Gewichte beider Substanzen) die Temperatur der Mischung sich bis um 80° erhöhen kann. Die Mischungen sind, wenn einmal das in geringer Menge sich abscheidende Selen*) sich abgesetzt hat, auch nach anhaltendem Erhitzen oder langem Stehen farblos. Bei der Destillation einer Mischung gleicher Gewichte wasserfreien Alkohols und Selensäurehydrat ging ein ätherhaltiges Destillat über (das Sieden begann bei 104°; von 120° an war der Aethergehalt des Destillats erheblicher; als die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 160° gestiegen war, trat heftige Einwirkung und plötzliche starke Dampfentwickelung ein). Die Selensäure ist auch fähig, gleich wie die Schwefelsäure continuirlich Alkohol in Aether umzuwandeln; die hierfür günstigste Temperatur scheint zwischen 145 und 150° zu liegen.

Bei dem Erhitzen einer Mischung von Weingeist und vorwaltender Selensäure zeigen sich wesentlich andere Erscheinungen, als bei dem einer Mischung von Weingeist und Schwefelsäure unter denselben Umständen. Wird eine Mischung aus etwa gleichen Theilen Weingeist und Selensäure erhitzt, so tritt, nachdem durch Verflüchtigung von Aether und Wasser die Selensäure vorwaltender geworden und der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 160 bis 180° etwa gestiegen ist, energische Einwirkung ein; das Destillationsgefäfs erfüllt sich mit einem dunkelgrünen Gase, während der flüssige In-

---

*) Diese Abscheidung von Selen scheint nicht auf der Reduction von Selensäure zu beruhen, sondern auf dem oben besprochenen Umstand, dafs Selen in geringer Menge als solches in concentrirter Selensäure löslich ist.

halt heftig aufschäumt, immer mehr an Consistenz zunimmt und zuletzt als feste krystallinische Masse den Boden des Gefäfses bedeckt; die Reaction ist dann beendet und das grüne Gas verschwindet vollkommen, indem es sich zu weifsen zarten Prismen verdichtet. Die Untersuchung der bei dieser Einwirkung der Selensäure auf Alkohol in höherer Temperatur sich bildenden Producte ergab, dafs als solche neben seleniger Säure (welche das grüne Gas bildet) Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd (diese Substanzen in vorherrschender Menge), Aldehyd und Essigsäure (diese in geringerer Menge) auftreten.

Zur Darstellung der *Aetherselensäure* wird zweckmäfsig folgender Weg eingeschlagen. Eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Selensäurehydrat wird, nachdem dieselbe längere Zeit bis 100° erhitzt wurde, mit einem dem der Mischung gleichen Volum Wasser verdünnt, mit reinem kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat im luftverdünnten Raume bis etwa auf die Hälfte eingeengt, der gröfste Theil des Bleioxydes mittelst Selensäure und schliefslich der Rest mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die auf solche Weise erhaltene wässerige Säure läfst sich nicht, ohne dafs bedeutende Zersetzung eintritt, concentriren; kaum vom Schwefelblei abfiltrirt zeigt sie schon einen geringen, bald bedeutend zunehmenden Gehalt an freier Selensäure, und die bei einem Versuche, die Säure im luftverdünnten Raume zu concentriren, erhaltene ölige sehr saure Flüssigkeit erwies sich als aus vorherrschender Selensäure und nur sehr wenig Aetherselensäure bestehend. Die schon beim Aufbewahren rasch stattfindende Zersetzung der Aetherselensäure zu Weingeist und freier Selensäure tritt noch rascher beim Erwärmen ein. Eine von Selensäure fast freie wässerige Lösung der Aetherselensäure ergab, bei einem

Gehalt an 63 pC. Aetherselensäure, das spec. Gewicht 1,162; sie war eine wasserhelle, sehr sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit.

Die ätherselensauren Salze zersetzen sich ebenfalls äufserst leicht, weit leichter als die entsprechenden ätherschwefelsauren Salze. Bei der Zersetzung der Salze, wie sie an der Luft oder im luftverdünnten Raume vor sich geht, scheint eine Reduction der Selensäure nicht einzutreten. Namentlich rasch zersetzen sich, auch bei dem Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen, die krystallwasserhaltigen Salze, unter Bildung von selensaurem Salz, freier Selensäure und Alkohol. Wird ein solches wasserhaltiges Salz im Glasröhrchen erhitzt, so tritt anfangs Alkohol, später bei gesteigerter Temperatur gasförmige selenige Säure auf und zuletzt bleibt reines selensaures Salz zurück. Bei der trockenen Destillation der kein Krystallwasser enthaltenden Salze tritt zwar anfangs, namentlich wenn das angewendete Salz nicht ganz trocken war, ebenfalls Alkohol auf; später hingegen zeigen sich unter geringer Schwärzung des Salzes aufser seleniger Säure und etwas freiem Selen anderweitige widerwärtig riechende selenhaltige Destillationsproducte, während als Rückstand vorherrschend selensaures Salz mit Spuren Selenmetall bleibt. Bei dem Kochen der wässerigen Lösung eines ätherselensauren Salzes erfolgt sehr rasch die Zersetzung zu übergehendem Alkohol und in der Flüssigkeit bleibendem selensaurem Salz und freier Selensäure. Bei der Destillation eines ätherselensauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Aether, bei der Destillation mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit concentrirter Essigsäure erhält man ein nach Essigsäure riechendes Destillat; bei der Destillation mit Kaliumsulfhydrat bildet sich unter anderen Producten vorherrschend Mercaptan.

Die untersuchten ätherselensauren Salze lösen sich sämmtlich leicht in Wasser, nur theilweise in wasserfreiem Alkohol, nicht in Aether. Sie können in ganz entsprechender Weise, wie die ätherschwefelsauren Salze, erhalten werden; die Salze des Baryts, Kalks, Strontians und Blei's lassen sich direct aus der Mischung von Alkohol und Selensäure darstellen und durch ihre Löslichkeit von den unlöslichen entsprechenden selensauren Salzen trennen; die übrigen Salze stellt man am zweckmäfsigsten durch Fällen des Baryt- oder Bleisalzes mittelst der kohlensauren oder schwefelsauren Salze dar.

Das *Kalisalz* ist eins der beständigsten Salze der Aetherselensäure. Die durch wechselseitige Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit kohlensaurem Kali und Filtriren erhaltene etwas alkalische wässerige Lösung ist in luftverdünntem Raume möglichst rasch zu concentriren, wobei sich indessen stets etwas selensaures Kali bildet, zu dessen Beseitigung man das Salz zweckmäfsig in möglichst wenig Alkohol, der mit der Hälfte seines Volums an Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch reagirend gemacht ist, auflöst und die Lösung unter der Glocke der Luftpumpe zum Krystallisiren bringt. Das Salz (absolut frei von selensaurem Kali läfst es sich nicht erhalten) ist über Schwefelsäure getrocknet wasserfrei; es bildet kleine fettig anzufühlende Schuppen von süfssalzigem, etwas kühlendem Geschmack; es ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol; wird die es umgebende Luft stark verdünnt, so zerfällt es zu freier Selensäure, selensaurem Kali u. a. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $KC_4H_5Se_2O_8$:

	berechnet	gefunden
Kali	22,274	21,478
Selensäure	60,244	59,868
Kohlenstoff	11,340	11,580
Wasserstoff	2,362	2,470
Sauerstoff	3,779	—

Das *Barytsalz* zersetzt sich so leicht, dafs es nicht gelang, dasselbe in einem nur einigermafsen reinen Zustande zu erhalten; wenn das Salz beginnt, sich aus der im luftverdünnten Raum zu einer gewissen Concentration gebrachten Lösung als warzenförmige krystallinische Masse auszuscheiden, tritt auch schon bedeutende Zersetzung ein.

Das *Strontiansalz* ist das beständigste; es krystallisirt aus der wässerigen (durch hineingebrachte Stückchen von kohlensaurem Strontian neutral erhaltenen) Lösung in Tafeln, deren Zusammensetzung entsprechend der Formel $SrC_4H_5Se_2O_8$ gefunden wurde :

	berechnet	gefunden
Strontian	23,926	23,580
Selensäure	58,972	58,230
Kohlenstoff	11,101	10,942
Wasserstoff	2,312	2,361
Sauerstoff	3,700	—

An der Luft ziehen die Krystalle des Strontiansalzes bald Feuchtigkeit an und erleiden dann Zersetzung; im luftverdünnten Raum so wie über Schwefelsäure hält sich das Salz während einiger Stunden anscheinend unverändert, wird aber später auch zersetzt. Es löst sich leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, schwerer in wasserfreiem Alkohol, nicht in Aether. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Aether gefällt; dieses gefällte Salz erleidet, sobald man es zu sammeln und zu trocknen versucht, ungemein rasche Zersetzung.

Das in kleinen Schuppen krystallisirende *Bleisalz* und noch mehr das *Kalksalz* sind so leicht zersetzbar, dafs sie nicht genauer untersucht werden konnten.

Wird die wässerige Lösung des *Kupfersalzes* im luftverdünnten Raume concentrirt, so erhält man einen, aus kleinen fettig anzufühlenden Blättchen bestehenden Krystall-

brei; durch Abgiefsen der Mutterlauge und möglichst rasches Trocknen zwischen Fliefspapier gelingt es, einen Theil dieses Salzes zu isoliren, dessen Kupferoxyd- und Selensäuregehalt mit der Formel $CuC_4H_5Se_2O_8 + 4\,HO$ annähernd stimmte, welche der des krystallisirten ätherschwefelsauren Kupferoxyds entspricht (gefunden wurden 18,064 pC. Kupferoxyd und 47,340 Selensäure; es berechnen sich 19,874 pC. Kupferoxyd und 50,951 Selensäure).

Das *Silbersalz* wurde aus der Lösung von kohlensaurem Silberoxyd in wässeriger Aetherselensäure einmal in kleinen deutlichen glänzenden Krystallschuppen, später nur als eine aus kleinen rundlichen krystallinischen Körnern bestehende, an der Luft rasch zu einer stark sauren Flüssigkeit zerfliefsende, in Wasser und Alkohol leichtlösliche, in Aether unlösliche Salzmasse erhalten.

Die ätherselensauren Salze können mit den ätherschwefelsauren Salzen in isomorphen Mischungen krystallisiren. Aus einer Mischung annähernd gleich concentrirter Lösungen der Strontiansalze beider Säuren krystallisirten bei dem weiteren Concentriren der Flüssigkeit im luftverdünnten Raume ziemlich grofse Tafeln, welche hinsichtlich der Beständigkeit zwischen den beiden sie zusammensetzenden Salzen standen, an der Luft allmälig Feuchtigkeit anzogen und zu einer bald Zersetzung erleidenden Flüssigkeit wurden. Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprach annähernd der Formel $3\,SrC_4H_5Se_2O_8 + 5\,SrC_4H_5S_2O_8$:

	berechnet	gefunden
Strontian	27,721	27,051
Schwefelsäure	26,833	26,500
Selensäure	25,621	24,938
Kohlenstoff	12,860	12,422
Wasserstoff	2,806	2,802
Sauerstoff	4,286	—

Ein gemischtes Bleisalz wurde durch Verdunsten der gemischten Lösungen von ätherselensaurem und ätherschwefelsaurem Bleioxyd im luftverdünnten Raume in ziemlich grofsen tafelförmigen, denen des ätherschwefelsauren Bleioxyds sehr ähnlich aussehenden Krystallen erhalten, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich waren und durch Aether aus der alkoholischen Auflösung theilweise gefällt wurden. Sowohl an freier Luft als in verschlossenen Gefäfsen, und noch mehr im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure, zersetzte sich das gemischte Bleisalz rasch. Die Zusammensetzung der Krystalle entsprach annähernd der Formel $2(PbC_4H_5Se_2O_8 + 2HO) + 3(PbC_4H_5S_2O_8 + 2HO)$:

	berechnet	gefunden
Bleioxyd	42,000	41,488
Selensäure	19,201	19,648
Schwefelsäure	18,100	17,107
Kohlenstoff	9,081	8,650
Wasserstoff	2,687	2,818
Sauerstoff	9,081	—

Auch die Darstellung eines gemischten Kupfersalzes gelang.

Ueber eine merkwürdige Erscheinung bei der Destillation eines Gemenges von Bromäthylen und Brompropylen;

von *Alexander Bauer*.

Wenn man, behufs der Darstellung von Brompropylen, Dämpfe des Amylalkohols durch eine glühende Röhre leitet

und die hierbei gebildeten Gase durch Brom streichen läfst, so entsteht bekanntlich ein Gemenge von verschiedenen gebromten Kohlenwasserstoffen. Unter diesen ist neben dem Brompropylen $C_3H_6Br_2$ insbesondere das Bromäthylen $C_2H_4Br_2$ in gröfserer Menge enthalten.

Unterwirft man dieses Gemenge von Bromüren der fractionirten Destillation, so beobachtet man folgende Erscheinungen :

Das Thermometer erhebt sich anfangs langsam auf etwa 129° C., bleibt längere Zeit bei dieser Temperatur stehen, wobei das Bromäthylen destillirt, steigt dann ziemlich rasch bis 134°, erhält sich sehr lange constant bei dieser Temperatur und erreicht hierauf 141 bis 142°, den Siedepunkt des Brompropylens.

Die Menge des bei 134° überdestillirten Theiles der Flüssigkeit ist verhältnifsmäfsig gegen die Menge von Brompropylen und Bromäthylen eine sehr beträchtliche. Unterwirft man diesen Theil der Flüssigkeit der Analyse, so findet man, dafs dessen procentische Zusammensetzung genau dem arithmetischen Mittel von der procentischen Zusammensetzung des Bromäthylens und Brompropylens entspricht, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	Bromäthylen Siedep. 129°	Flüssigkeit die bei 134° siedet		Brompropylen Siedep. 141°
C	12,7	15,17	15,04	17,82
H	2,1	2,60	2,62	2,98.

Diefs ist um so auffallender, als auch der Siedepunkt des untersuchten Körpers genau in der Mitte zwischen den für Bromäthylen und Brompropylen beobachteten Siedepunkten liegt.

Ich bestimmte die Dampfdichte der untersuchten Flüssigkeit und fand diese bei einer Temperatur von 204° und berechnet auf eine Condensation von 4 Volumen gleich 6,496.

Wollte man auf diese Zahlen gestützt eine Formel für den in Rede stehenden Körper berechnen, so würde diese der halben Summe der Formeln des Brompropylens und Bromäthylens entsprechen.

Ich mufs erwähnen, dafs es durchaus nicht gelingt, durch die fractionirte Destillation die beiden Bestandtheile der Flüssigkeit zu trennen. Es gelingt eben so wenig durch Abkühlung auf 0° sowohl als auf — 15°, eine Trennung des in dieser Flüssigkeit neben dem Brompropylen enthaltenen Bromäthylens zu bewerkstelligen, obwohl letzteres weit früher fest wird als ersteres. Ich analysirte die sich bei 0° abscheidenden Krystalle, die ich auf einem abgekühlten Filter sammelte und zu wiederholten Malen schmelzen und wieder krystallisiren liefs, um die etwa in denselben eingeschlossene Flüssigkeit vollständig zu entfernen. Ich analysirte ferner den auch bei — 15° C. noch flüssig gebliebenen Theil. Krystalle und Flüssigkeit hatten dieselbe Zusammensetzung.

Eine, jedoch nur theilweise Trennung der beiden Bromüre gelang mir dadurch, dafs ich die Flüssigkeit mehrere Tage hindurch in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali erhitzte. Das Bromäthylen wurde hierbei vollständig in essigsaures Aethylenoxyd verwandelt, während beim Brompropylen diefs nur theilweise der Fall war. Der Glycol, den ich durch Verseifen mit Baryt aus den erhaltenen Acetaten darstellte, hatte eine Zusammensetzung, die der des Aethylenglycols weit näher stand, als der des Propylenglycols.

Ich mufs überdiefs hinzufügen, dafs ich mich überzeugte, dafs ein in äquivalenten Verhältnissen dargestelltes Gemenge von Brompropylen und Bromäthylen der Destillation unterworfen sogleich bei der intermediären Temperatur von 134° C. destillirt.

Es mufs demnach angenommen werden, dafs man es im vorliegenden Falle nicht mit einer chemischen Verbindung, sondern mit einem Gemenge zu thun hat. Es erinnert aber dieses eigenthümliche Verhalten zweier homologen Körper zu ihrem Siedepunkte unwillkürlich an das bei festen (und isomorphen) Substanzen bezüglich ihrer Krystallform obwaltende Verhältnifs.

Ueber das Propylenoxyd;

von *Oser* *).

Ich habe versucht, den chlorwasserstoffsauren Propylenglycoläther und daraus das Propylenoxyd nach dem von Wurtz für die entsprechenden Aethylenverbindungen angewendeten Verfahren darzustellen. Das dazu nöthige Propylengas suchte ich mir zuerst durch Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze darzustellen; das gewaschene und getrocknete Gas leitete ich in Brom; aber man weifs, dafs hierbei nicht ausschliefslich Propylen sondern auch eine ziemlich grofse Menge Aethylen und eine kleine Menge Butylen und Amylen entsteht, welche bei dem Einleiten in Brom Bromäthylen, Brombutylen und Bromamylen bilden, von denen sich das Brompropylen nur schwierig trennen und im reinen Zustand erhalten läfst. Ich zog es defshalb vor, nach dem von Berthelot angegebenen Verfahren, durch Zersetzung des Jodallyls mittelst Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure, reines Propylen darzustellen, welches Gas ich in das Brom leitete;

*) Bulletin de la société chimique de Paris, séance du 12 Août 1860.

indem ich mit 2 Kilogrm. Jodphosphor arbeitete, erhielt ich so viel Jodallyl, dafs ich daraus 600 Grm. Brompropylen darstellen konnte, und aus diesem Brompropylen bereitete ich reines Propylenglycol.

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Propylenglycoläthers liefs ich Chlorwasserstoffgas auf das Propylenglycol einwirken. Die Einwirkung ist ziemlich lebhaft, aber zuletzt mufs man im Wasserbad erhitzen. Ich destillirte das Product bis der Siedepunkt auf 135° gestiegen war, und aus dem Destillat versuchte ich den chlorwasserstoffsauren Propylenglycoläther abzuscheiden; doch ist es sehr schwer, diesen rein und frei von Wasser und Chlorwasserstoff zu erhalten. Es gelingt diefs, indem man der Flüssigkeit kohlensaures Natron zusetzt, welches die Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und doch den chlorwasserstoffsauren Propylenglycoläther nicht zersetzt; es bilden sich zwei Schichten, deren obere diese Aetherart enthält, während die untere eine concentrirte wässerige Lösung von Chlornatrium ist. Die obere Schichte wurde abgenommen und der fractionirten Destillation unterworfen; das Meiste ging bei 127° über. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung C_3H_7ClO :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	37,77	37,96	38,1
Wasserstoff	7,7	7,7	7,4
Chlor	37,59	—	37,56.

Die Formel C_3H_7ClO wurde noch durch die Bestimmung der Dampfdichte (bei 200°) bestätigt; diese wurde = 3,377 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 3,258.

Der analysirte Körper ist somit chlorwasserstoffsaurer Propylenglycoläther. Es ist zu beachten, dafs der Siedepunkt desselben bei 127° liegt, während der des chlorwasserstoffsauren Aethylenglycoläthers 128° ist; das bezüglich der

Siedepunkte gewöhnlich geltende Gesetz findet sich also bei den chlorwasserstoffsauren Glycoläthern eben so wenig wieder, wie bei den Glycolen selbst.

Der chlorwasserstoffsaure Propylenglycoläther ist eine neutrale, ätherartig riechende, etwas süfs und stechend schmeckende Flüssigkeit. Das spec. Gewicht ist 1,1302 bei 0°. Er ist löslich in Wasser, in Alkohol und in Aether und in einer Mischung dieser beiden Flüssigkeiten. Er ist unlöslich in einer Chlorcalcium- oder Chlornatriumlösung. In der Kälte wird er durch kohlensaures Natron nicht zersetzt; bei dem Erwärmen mit demselben wird er zu Propylenoxyd. Durch wässeriges Aetzkali wird er sogleich zu Propylenoxyd und Chlorkalium zersetzt.

Zur Darstellung des Propylenoxyds kann man den rohen chlorwasserstoffsauren Propylenglycoläther anwenden, welchen man aus dem Product der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Propylenglycol durch Abdestilliren, bis der Siedepunkt auf 135° gestiegen ist, erhält. Setzt man wässeriges Aetzkali zu, so entsteht eine flüchtige Flüssigkeit, die man durch fractionirte Destillation reinigt. Zum Entwässern dieser Verbindung läfst sich Chlorcalcium nicht anwenden, da dieses das Propylenoxyd zurückhält; ich habe letzteres mittelst geschmolzenen Kalihydrats entwässert. Bei der Destillation geht der gröfste Theil der Flüssigkeit bei 35° über. Die Analysen des Propylenoxyds stimmten mit der Formel C_3H_6O:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	62,3	61,95	62,10
Wasserstoff	10,68	10,68	10,35
Sauerstoff	—	—	27,55

und diese Formel wird auch durch die (für 98° vorgenommene) Bestimmung der Dampfdichte bestätigt, welche 2,054 ergab, während sie sich für jene Formel und eine Condensation auf 4 Volume zu 2,003 berechnet.

Das Propylenoxyd ist eine neutrale, etwas herbe und stechend schmeckende, ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,859 spec. Gewicht bei 0°. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich nicht in einer Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium. Schmilzt man es zusammen mit Chlormagnesium in eine Glasröhre ein und erhitzt diese nur 5 Minuten lang, so entseht eine reichliche Ausscheidung von Magnesiahydrat.

Diese Untersuchungen wurden in Wurtz Laboratorium ausgeführt.

Ueber den Farbstoff des Wau's;
von *P. Schützenberger* und *A. Paraf* *).

Schützenberger u. Paraf haben das Luteolin, welches noch nie analysirt worden sei **), untersucht. Sie stellten es dar durch Erschöpfen des Wau's mit Alkohol, Fällen des Auszugs mit Wasser, Erhitzen des Niederschlags mit Wasser auf 250° (in einem aus Stahl angefertigten Apparat), wiederholtes Umkrystallisiren der nach dem Erkalten an den Wandungen des Gefäfses ausgeschiedenen gelben Nadeln (am Boden findet sich ein Harzklumpen) aus ebenso überhitztem Wasser. Es verlor bei 150° die lufttrockene Substanz 10,23, die über Schwefelsäure getrocknete 7,02 pC. Wasser. Es ergab *A* die bei 150° getrocknete Substanz, *B* der aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches essigs. Beioxyd gefällte Niederschlag

	A				*B*
C	62,54	61,67	62,03		30,97
H	3,76	3,60	3,49		1,98
				PbO	49,33.

Schützenberger u. Paraf geben dem krystallisirten Luteolin die Formel $C_{24}H_{10}O_{12}$, HO, dem über Schwefelsäure getrockneten $C_{24}H_{10}O_{12}$, dem bei 150° getrockneten $C_{24}H_{8}O_{10}$, dem Bleiniederschlag $C_{24}H_{8}O_{10}$, 2 PbO.

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LII, 92.

**) Vgl. Ann. Chem. Pharm. C, 180. *D. R.*

Ausgegeben den 26. Juni 1861.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

I. Supplementbandes drittes Heft.

Ueber Robinin, ein neues Glucosid aus den Blüthen der Acacien (Robinia pseud-acacia) und dessen Zusammenhang mit Quercitrin;

von *C. Zwenger* und *F. Dronke.*

Aus den Acacienblüthen haben wir ein neues Glucosid, dem wir den Namen *Robinin* geben wollen, dargestellt, dessen Spaltungsproduct mit dem aus Quercitrin gewonnenen Quercetin vollkommen identisch ist. In Folge dessen wurden wir veranlafst, das Quercitrin selbst einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, da bis jetzt trotz den vielen darüber veröffentlichten Arbeiten die Formel desselben keineswegs sicher festgestellt erschien.

Es wird die Auseinandersetzungen etwas abkürzen, wenn wir das Resultat dieser Untersuchung mit einigen Worten hier gleich erwähnen. Die beiden genannten Glucoside unterscheiden sich nämlich nur durch die wesentlich verschiedenen Zuckerarten, welche sie gebunden enthalten, und es ist unseres Wissens dieses der erste Fall, wo ein solches Verhältnifs bei den in der Natur vorkommenden Glucosiden beobachtet wird.

Zunächst wollen wir also zur Darstellung und Beschreibung des Robinins und dessen Zusammensetzung übergehen, und dann die des Quercitrins folgen lassen.

Robinin. — Die frischen Blüthen der Acacien wurden zum Zwecke der Darstellung des Robinins mit Wasser ausgekocht und die abgegossene und ausgeprefste Flüssigkeit sechs- bis achtmal hintereinander zum Auskochen von neuen Quantitäten Blüthen benutzt. Den erhaltenen Auszug dampfte man im Anfang über freiem Feuer und später im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein und zog den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol aus. Die gewonnene weingeistige Lösung, welche alles Robinin enthielt, wurde durch Destillation vom Weingeist befreit und der Rückstand längere Zeit sich selbst überlassen. Es schieden sich langsam gelblich gefärbte Körner aus, die nach und nach sich so vermehrten, dafs die ganze Masse gewöhnlich zu einem Krystallbrei erstarrte. Diese Krystalle wurden, nachdem sie durch Pressen zwischen Fliefspapier und durch Auswaschen mit kaltem Weingeist von dem gröfsten Theile der Mutterlauge befreit worden waren, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd, das nur die fremden Stoffe ausfällt, gereinigt. Das in der Wärme durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat lieferte beim Erkalten das Robinin in gelblich gefärbten Krystallen, die so lange aus Wasser umkrystallisirt wurden, bis sie beim Trocknen vollkommen unverändert blieben und namentlich am Rande keine Spur von bräunlicher Färbung mehr zeigten.

Das Robinin reagirt neutral und besitzt in fester Form kaum einen Geschmack. Eine wässerige Lösung schmeckt aber ganz schwach adstringirend. In kaltem Wasser ist es nur wenig, in kochendem dagegen leicht löslich; die concentrirte warme Lösung ist hellgelb gefärbt und wird durch Zusatz von verdünnten Säuren sofort farblos. Die Krystalle stellen sehr feine strohgelbe wasserhaltige Nadeln dar, die einen schwachen Seideglanz besitzen und bei 100° C. ihr

Krystallwasser vollständig verlieren. In kaltem Alkohol ist das Robinin nur in geringer Menge löslich, in kochendem um so leichter, je verdünnter er ist; beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nadeln oder auch in krystallinischen Körnern gröfstentheils wieder aus. In Aether ist es unlöslich.

Das Robinin fängt bei 190° C. an zusammenzusintern und schmilzt bei 195° C. zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und mit Wasser übergossen alsbald dasselbe wieder bindet. Bei höherer Temperatur verbrennt es unter Ausstofsung eines Geruches nach verbranntem Zucker mit rufsender Flamme und Zurücklassung einer bei stärkerer Hitze leicht verbrennlichen Kohle. Bei der trockenen Destillation erhält man in der Regel kein krystallinisches Sublimat. In dem gelbgefärbten Destillate findet sich aber Quercetin, das sich mit Aether ausziehen und durch seine characteristischen Reactionen leicht erkennen läfst.

Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es rasch mit goldgelber Farbe gelöst, welche Farbe sich auch beim längeren Stehen an der Luft nicht verändert; bei einer ammoniakalischen Lösung tritt dagegen nach einiger Zeit eine Bräunung ein. Beim Einwirken von concentrirter Salpetersäure, namentlich rauchender, liefert das Robinin neben Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure, die sich beim Eindampfen der Lösung in ziemlich reinen Kystallen ausscheidet. Eine alkalische Kupferoxydlösung und ebenso Goldchlorid werden beim Kochen schnell reducirt, während salpetersaures Silberoxyd nur eine sehr langsame und unvollständige Reduction erfährt.

Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Wärme keine Fällung. Unter ganz besonderen Umständen kann zwar mitunter ein gelber Niederschlag hervorgerufen werden, so z. B. wenn zu einer alkoholischen Bleizuckerlösung eine wässerige Robininlösung von einer gewissen Concentration

gegossen wird, welcher Niederschlag aber bei Zusatz von überschüssigem Wasser oder Weingeist in der Wärme wieder vollkommen verschwindet. Auch mit den neutralen Salzen der anderen schweren Metalloxyde erzeugt es keine Fällung, selbst mit basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht nur dann ein gelber Niederschlag, wenn letzteres im Ueberschufs vorhanden ist. Durch Eisenchlorid wird in concentrirter wässeriger Lösung eine dunkelbraune Färbung, die gewöhnlich einen schwachen Stich in das Grünliche zeigt, hervorgerufen. Eine weingeistige Lösung läfst bei diesem Versuche die schmutzig-grüne Farbe mehr hervortreten. Eisenchlorür bewirkt keine Veränderung. Durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure erfährt das Robinin beim Kochen aufserordentlich leicht eine Spaltung; es scheidet sich ein gelber Körper, das Quercetin, ziemlich vollständig aus, während der gebildete Zucker in Lösung bleibt. Emulsin bewirkt eine solche Spaltung nicht.

I. 0,1574 Grm. lufttrockenes Robinin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2518 Grm. Kohlensäure und 0,0919 Grm. Wasser.

II. 0,203 Grm. Substanz gaben 0,3228 Grm. Kohlensäure und 0,1130 Grm. Wasser.

Daraus läfst sich die Formel $C_{50}H_{41}O_{43}$ berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
50 Aeq. Kohlenstoff	300	43,79	43,63	43,36
41 Aeq. Wasserstoff	41	5,98	6,48	6,18
43 Aeq. Sauerstoff	344	50,23	49,89	50,46
	685	100,00	100,00	100,00.

I. 0,3758 Grm. lufttrockenes Robinin verloren bei 100° C. 0,0538 Grm. Wasser = 14,31 pC.

II. 0,8301 Grm. Substanz verloren 0,1218 Grm. Wasser = 14,61 pC.

III. 0,3052 Grm. Substanz verloren 0,0445 Grm. Wasser = 14,58 pC.

IV. 0,4706 Grm. Substanz verloren 0,0681 Grm. Wasser = 14,47 pC.

V. 0,4905 Grm. Substanz verloren 0,0712 Grm. Wasser = 14,46 pC.

Beim Trocknen hat also das Robinin 11 Aequivalente Wasser verloren, denn die Formel $C_{50}H_{30}O_{32}$ + 11 aq. verlangt 14,45 pC. Wasserverlust.

I. 0,3408 Grm. bei 100° C. getrocknetes Robinin gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6354 Grm. Kohlensäure und 0,1677 Grm. Wasser.

II. 0,3067 Grm. Substanz gaben 0,5754 Grm. Kohlensäure und 0,1558 Grm. Wasser.

III. 0,1711 Grm. Substanz gaben 0,3204 Grm. Kohlensäure und 0,0854 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
50 Aeq. Kohlenstoff	300	51,19	50,83	51,05	51,05
30 Aeq. Wasserstoff	30	5,11	5,46	5,60	5,47
32 Aeq. Sauerstoff	256	43,70	43,71	43,35	43,48
	586	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das bei 100° C. ausgetrocknete Robinin ist somit nach der Formel $C_{50}H_{30}O_{32}$ zusammengesetzt, während das lufttrockene Robinin noch 11 Aequivalente Krystallwasser gebunden enthält.

Quercetin. — Das Spaltungsproduct, welches sich bei dem Kochen einer wässerigen Robininlösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure sehr leicht und ziemlich vollständig ausscheidet, ist, wie schon erwähnt wurde, nichts anderes als Quercetin. Durch vergleichende Versuche mit gewöhnlichem, aus Quercitrin dargestelltem Quercetin haben wir uns von der Identität beider Körper auf das Bestimmteste überzeugt. Alle Eigenschaften und Reactionen stimmten so vollkommen überein, dafs in keiner Weise ein Unterschied zu entdecken war.

Das Quercetin stellt ein citronengelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroscop aus kleinen Nadeln besteht. Es

reagirt neutral und löst sich in kochendem Wasser nur wenig mit gelblicher Farbe auf; beim Erkalten scheidet es sich daraus zum gröfsten Theile in kleinen seideglänzenden Krystallen oder krystallinischen Flocken wieder aus. In Alkohol, selbst in sehr verdünntem, ist es leicht löslich; dagegen löst es sich in Aether viel weniger. Die wässerige Lösung hat einen schwach salzigen, etwas adstringirenden Geschmack. Von Alkalien wird es leicht gelöst und die Farbe der Lösung erscheint je nach der Concentration gold- oder braungelb und nur eine ammoniakalische Lösung zeigt bei längerem Stehen an der Luft eine ähnliche Veränderung, wie sie beim Robinin erwähnt wurde. Es schmilzt erst bei einer Temperatur, die über 250° C. liegt. Beim langsamen Erhitzen bis zum Schmelzpunkt tritt hierbei eine theilweise Zersetzung ein; es verliert seine citronengelbe Farbe, wird mifsfarbig und hier und da findet man verfilzte Krystalle, die mit einer zersetzten pulverigen Masse durchzogen sind. Beim raschen Erhitzen über der Spirituslampe schmilzt es aber ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise in gelben Nadeln, unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Das Sublimat ist unverändertes Quercetin. Mit Eisenchlorid giebt eine weingeistige Lösung des Quercetins in der Kälte eine dunkelgrüne Färbung, welche beim Erwärmen dunkelroth wird. Eisenchlorür ruft in einer kalten wässerigen Lösung kaum eine Veränderung hervor; eine weingeistige Lösung wird dagegen schon in der Kälte braunroth gefärbt. Salpetersaures Silberoxyd wird aufserordentlich leicht schon in der Kälte reducirt. Gewöhnlich wird hierbei die weingeistige Lösung bei einiger Concentration in der Wärme zuerst blutroth gefärbt, ehe sich das metallische Silber ausscheidet. Ebenso erfährt Goldchlorid und Kupferoxydkali beim Kochen eine schnelle Reduction.

Letztere Reaction, die übrigens nirgends erwähnt wird, mag vielleicht den Grund abgeben, dafs die verschiedenen Chemiker bei der Bestimmung des Zuckergehaltes des Quercitrins durch eine alkalische Kupferoxydlösung so bedeutend abweichende Resultate gefunden haben, da das Quercetin aus einer schwach sauren Lösung sich nur erst nach längerem Stehen ziemlich vollständig auszuscheiden pflegt. Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Blei erzeugt in einer weingeistigen Lösung von Quercetin einen ziegelrothen Niederschlag, der je nach der Concentration bald heller bald dunkler gefärbt erscheint und bei dem Auswaschen mit Weingeist eine ständige Zersetzung erfährt. Das Filtrat ist gelb gefärbt und enthält freies Quercetin. Sowohl die ziegelrothe Fällung durch essigsaures Bleioxyd, als auch die leichte Reduction des salpetersauren Silberoxyds geben für das Quercetin, worauf schon Bolley aufmerksam machte, sehr characteristische Reactionen ab. Durch kalte Salpetersäure wird das Quercetin leicht angegriffen; es färbt sich anfangs grünlich, dann braunroth und löst sich zuletzt mit röthlicher Farbe auf. Beim Erhitzen bildet sich unter heftiger Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen hauptsächlich Oxalsäure. Zugleich findet sich aber stets neben Oxalsäure eine ganz geringe Quantität Pikrinsäure.

I. 0,1437 Grm. aus Robinin gewonnenes, bei 100° C. ausgetrocknetes Quercetin gaben mit Kupferoxyd und freiem Sauerstoff verbrannt 0,3107 Grm. Kohlensäure und 0,0586 Grm. Wasser.

II. 0,1550 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3376 Grm. Kohlensäure und 0,0626 Grm. Wasser.

III. 0,1773 Grm. Substanz gaben 0,3850 Grm. Kohlensäure und 0,0710 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	59,00	59,40	59,22
Wasserstoff	4,53	4,49	4,44
Sauerstoff	36,47	36,11	36,34
	100,00	100,00	100,00.

Rigaud *) fand in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	59,15	59,05	59,26	59,48
Wasserstoff	4,05	4,35	4,27	3,84
Sauerstoff	36,80	36,60	36,47	36,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Da Hlasiwetz **) in neuerer Zeit nachgewiesen hat, dafs das Quercetin beim Trocknen im Wasserbad nur schwer und unvollständig sein Wasser verliert, so haben wir deswegen das aus Quercitrin dargestellte Quercetin anhaltend bei 120° C. ausgetrocknet und der Analyse unterworfen. Bei dieser Gelegenheit bemerkten wir aber, dafs das Quercetin bei sehr lange anhaltendem Trocknen eine schwache Veränderung erfährt, indem die gelbe Farbe desselben öfters einen Stich in das Grünliche erhält. Es ist diefs auch offenbar der Grund, weshalb bei den folgenden Analysen der Kohlenstoffgehalt etwas gröfser und der Wasserstoffgehalt etwas geringer ausgefallen ist, als die Formel verlangt.

I. 0,1671 Grm. anhaltend bei 120° C. ausgetrocknetes Quercetin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3652 Grm. Kohlensäure und 0,0530 Grm. Wasser.

II. 0,1879 Grm. Substanz gaben 0,4131 Grm. Kohlensäure und 0,0610 Grm. Wasser.

III. 0,1836 Grm. Substanz gaben 0,4020 Grm. Kohlensäure und 0,0578 Grm. Wasser.

IV. 0,1823 Grm. Substanz gaben 0,4014 Grm. Kohlensäure und 0,0641 Grm. Wasser.

V. 0,1965 Grm. Substanz gaben 0,4339 Grm. Kohlensäure und 0,0655 Grm. Wasser.

*) Diese Annalen XC, 283.

**) Daselbst CXII, 96.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen*:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	59,72	59,92	59,68	60,00	60,14
Wasserstoff	3,47	3,60	3,48	3,89	3,67
Sauerstoff	36,81	36,48	36,84	36,11	36,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Resultate stimmen mit den von Hlasiwetz angegebenen vollkommen überein. Derselbe fand nämlich für das bei 120° ausgetrocknete Quercetin in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	59,82	59,65
Wasserstoff	3,71	3,76,

und für das bei 200° ausgetrocknete folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	60,36	60,15	60,20	60,54
Wasserstoff	3,68	3,55	3,56	3,71.

Wir berechnen aus unseren Analysen die Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$, welche schon von Wurtz *) als die wahrscheinliche vorgeschlagen worden ist.

Aeq.	berechnet		Gefunden im Mittel : Quercetin aus Robinin b. 100° C. getrocknet (Zw. u. D.)	Quercetin aus Quercitrin (Rigaud)	Quercetin aus Quercitrin b. 120° C. getrocknet (Zw. u. D.)	Quercetin aus Quercitrin b. 120° C. getrocknet (Hlasiwetz)	Quercetin aus Quercitrin b. 200° C. getrockn. (Hlasiw.)
26 Kohlenst.	156	59,54	59,20	59,23	59,89	59,73	60,31
10 Wasserst.	10	3,81	4,48	4,11	3,62	3,73	3,62
12 Sauerst.	96	36,65	36,32	36,66	36,49	36,54	37,07
	262	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Versuche, das Krystallwasser, welches das Quercetin enthält, durch anhaltendes Austrocknen zu bestimmen, führten zu keinem übereinstimmenden Resultate. Wir fanden bei Quercetin von verschiedenen Darstellungen von 6,9 bis zu 10,4 pC. Wasserverlust.

*) Ann. chim. phys. XLII, 244.

Quercitrin. — Das Quercitrin stellten wir weder nach der Methode von Bolley*), noch nach der von Rochleder**) dar, weil die erstere durch den Zusatz von Leimlösung leicht ein unreines Präparat liefern konnte, und die letztere, da die zerkleinerte Rinde nur mit Wasser ausgekocht werden soll, wegen der Schwerlöslichkeit des Quercitrins einen bedeutenden Verlust in sich schliefsen mufste, wie auch directe Versuche bestätigt haben. Unsere Methode bestand darin, dafs wir die zerkleinerte Rinde mit kochendem Alkohol auszogen, den Weingeist abdestillirten und zu dem warmen Rückstand nach Zusatz von etwas Essigsäure so lange neutrales essigsaures Bleioxyd setzten, bis alle Unreinigkeiten ausgefällt waren. Da nämlich das Quercitrin-Bleioxyd die Eigenschaft besitzt in Essigsäure leicht löslich zu sein, dagegen den durch essigsaures Bleioxyd gefällten fremden Stoffen diese Fähigkeit abgeht, so konnte dadurch bei einiger Vorsicht eine Trennung des Quercitrins von den fremden Stoffen ohne Verlust herbeigeführt werden. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei und durch Eindampfen von Essigsäure befreit, und lieferte dann bei dem Erkalten das Quercitrin in krystallinischen Körnern, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden. Auf diese Weise erhielten wir alles in der Rinde vorkommende Quercitrin sicher und schnell in chemisch-reinem Zustande.

Das Quercitrin stellt ein schwefelgelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroscop aus kleinen Krystallen besteht, die nach Rigaud dem gerade-rhombischen System angehören. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich und selbst in heifsem Wasser ist es nur so wenig löslich, dafs es ungefähr 400 Thl.

---

*) Diese Annalen XXXVII, 101.

**) Wiener academische Berichte XXXIII, 565.

(Bolley, Rigaud) zu seiner Lösung bedarf. Die Lösung schmeckt schwach bitter, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, und die strohgelbe Farbe, welche sie zeigt, verliert sie sogleich durch Zusatz von verdünnten Säuren. In Alkohol ist es leicht, dagegen nur sehr wenig in Aether löslich. Bei dem Erwärmen verliert es Krystallwasser und schmilzt bei ungefähr 168° C. zu einer harzartigen dunkelgelb gefärbten Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt und beim Uebergiefsen mit Wasser wieder in wasserhaltiges krystallisirtes Quercitrin übergeführt wird. Bei der trockenen Destillation erhält man, ähnlich wie beim Robinin, in dem Destillate neben anderen brenzlichen Producten auch Quercetin, welches sich hier nicht selten in gelblichen Krystallen in dem Halse der Retorte ablagert und irrthümlicherweise Weise von anderen Chemikern für Quercitrin gehalten worden ist. Im Rückstande bleibt eine lockere, aber schwer verbrennbare Kohle.

Eine wässerige, sowie alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt, während Eisenchlorür im ersten Augenblicke wenigstens keine Veränderung hervorbringt; beim Stehen an der Luft oder Schütteln tritt dagegen eine grünliche Färbung ein. Salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid werden schon in der Kälte rasch reducirt; Kupferoxydkali erfährt dagegen erst nach anhaltendem Kochen oder längerem Stehen eine schwache Reduction. Durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd erhält man das Quercitrin ziemlich vollständig als gelben Niederschlag ausgeschieden, der in Essigsäure leicht löslich ist und, wie aus der Untersuchung von Bolley hervorgeht, keine constante Zusammensetzung besitzt. Durch Salpetersäure wird das Quercitrin unter Bildung von Oxalsäure zersetzt; aber es finden sich auch hier sehr geringe Mengen von Pikrinsäure in der Mutterlauge, während bei der Oxydation des Robinins, wie schon oben bemerkt wurde, ein

umgekehrtes Verhältnifs in Bezug auf diese Zersetzungsproducte sich zeigt. Durch Schwefel- und Salzsäure wird dasselbe bekanntlich beim Kochen leicht in Quercetin und Zucker gespalten. Dagegen wird durch Emulsin eine solche Spaltung nicht bewirkt.

Das Quercitrin kann demnach bei einer aufmerksamen Untersuchung mit dem Robinin kaum verwechselt werden, da fast alle physikalischen und chemischen Eigenschaften sich verschieden zeigen. Namentlich wird das Quercitrin durch seine Krystallform, seine Schwerlöslichkeit in heifsem Wasser und durch seine Fällbarkeit mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds leicht von Robinin unterschieden werden können. Die einzige Aehnlichkeit, die zu einer Verwechselung Anlafs geben könnte, ist die Ausscheidung von Quercetin bei der Spaltung durch Säuren.

I. 0,2965 Grm. bei 100° C. ausgetrocknetes Quercitrin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5691 Grm. Kohlensäure und 0,1298 Grm. Wasser.

II. 0,1663 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und freiem Sauerstoff verbrannt 0,3194 Grm. Kohlensäure und 0,0756 Grm. Wasser.

III. 0,1770 Grm. Substanz gaben 0,3406 Grm. Kohlensäure und 0,0772 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	52,34	52,37	52,48
Wasserstoff	4,85	5,05	4,84
Sauerstoff	42,81	42,58	42,72
	100,00	100,00	100,00.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{38}H_{21}O_{23}$, welche in 100 Theilen verlangt :

	berechnet		gefunden Mittel aus 3 Analysen (Zw. u. D.)	Mittel aus 5 Analysen (Bolley)	(Hlasiwetz)
38 Aeq. Kohlenstoff	228	52,65	52,39	52,48	52,50
21 Aeq. Wasserstoff	21	4,84	4,91	4,95	5,04
23 Aeq. Sauerstoff	184	42,51	42,60	42,37	42,46
	433	100,00	100,00	100,00	100,00.

I. 0,5372 Grm. lufttrockenes Quercitrin verloren beim Austrocknen im Wasserbad 0,0314 Grm. Wasser, entsprechend 5,84 pC.

II. 0,2646 Grm. Substanz verloren 0,0154 Grm. Wasser, entsprechend 5,81 pC.

III. 0,2216 Grm Substanz verloren 0,0124 Grm. Wasser, entsprechend 5,59 pC.

Das lufttrockene Quercitrin verliert somit bei 100° C. 3 Aequivalente Wasser, denn die Formel $C_{38}H_{21}O_{23}$ + 3 aq. verlangt 5,86 pC. Wasserverlust.

Das bei 100° C. getrocknete Quercitrin verliert aber beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt noch 3 weitere Aequivalente Wasser.

I 0,2012 Grm. bei 165° C. anhaltend ausgetrocknetes Quercitrin gaben mit Kupferoxyd und freiem Sauerstoff verbrannt 0,4133 Grm. Kohlensäure und 0,0841 Grm. Wasser.

II. 0,1436 Grm. Substanz gaben 0,2953 Grm. Kohlensäure und 0,0600 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
38 Aeq. Kohlenstoff	228	56,15	56,01	56,05
18 Aeq. Wasserstoff	18	4,43	4,62	4,52
20 Aeq. Sauerstoff	160	39,42	39,37	39,43
	406	100,00	100,00	100,00.

I. 0,1295 Grm. lufttrockenes Quercitrin verloren durch anhaltendes Austrocknen bei 165° C. 0,0153 Grm. Wasser, entsprechend 11,81 pC.

Das Quercitrin hat somit im Ganzen 6 Aequivalente Wasser verloren, denn die Formel $C_{38}H_{18}O_{20}$ + 6 aq. verlangt 11,73 pC. Wasserverlust.

Zucker. — Der Quercitrinzucker läfst sich nach der von Rigaud angegebenen Methode krystallisirt darstellen und besitzt nach demselben die Formel $C_{12}H_{15}O_{15}$. Die gelblichen Krystalle schmecken süfs, reduciren alsbald in der Kälte eine alkalische Kupferoxydlösung und besitzen, wie wir gefunden haben, die Fähigkeit, mit Hefe versetzt der geistigen Gährung

nicht zu unterliegen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern sie nur Oxalsäure.

Der Robininzucker dagegen, in ähnlicher Weise dargestellt, konnte auf keine Art zur Krystallisation gebracht werden. Man erhielt immer einen bräunlich gefärbten, süfs schmeckenden Syrup, der beim Erwärmen den Geruch nach Caramel zeigte, in der Kälte schon Kupferoxydkali reducirte und gleichfalls mit Hefe nicht in geistige Gährung zu versetzen war. Mit Salpetersäure oxydirt liefert er aber neben Spuren von Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure und unterscheidet sich also hierdurch wesentlich von dem Quercitrinzucker.

Die Spaltung des Robinins tritt mithin nach folgender Formel ein :

$$\underbrace{C_{50}H_{30}O_{32}}_{\text{Robinin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Quercetin}} + 2\,\underbrace{(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}},$$

und es mufs das lufttrockene Robinin 38,25 pC. Quercetin bei der Zersetzung liefern.

I. 0,2410 Grm. lufttrockenes Robinin gaben beim Spalten mit verdünnter Schwefelsäure 0,0915 Grm. bei 100° C. getrocknetes Quercetin, entsprechend 37,96 pC.

Die Spaltung des Quercitrins erfolgt dagegen nach der Formel :

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{20}}_{\text{Quercitrin}} + 7\,HO = \underbrace{C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_{12}H_{15}O_{15}}_{\text{Zucker}}.$$

und verlangt mithin 60,50 pC. Quercetin für das bei 100° C. getrocknete Quercitrin. Rigaud fand bei acht Bestimmungen von 60,17 bis zu 62,44 pC. Quercetin.

Die grofse Aehnlichkeit, welche die aus Ruta grav. (Weifs, Kümmel, Bornträger), Saphora japon. (Stein), Capparis spinos. (Rochleder, Hlasiwetz), Rhamnus tinct. (Kane, Gellatly, Bolley), Thuja occid. (Rochleder), Aesculus Hippoc. (Rochleder) dargestellten Glucoside und deren Spaltungsproducte mit dem Robinin und Quercitrin

zeigten, macht es nicht unwahrscheinlich, dafs sie entweder gradezu identisch mit den letzteren sind, oder analoge Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten darstellen. Ein Theil dieser Glucoside, wie z. B. Rutin, Xanthorhamnin, löst sich leicht in warmem Wasser und ähnelt somit dem Robinin, während ein anderer Theil diese Eigenschaft nicht besitzt und dem Quercitrin näher zu stehen scheint.

In einer späteren Abhandlung werden wir die Resultate unserer Untersuchung in dieser Richtung über mehrere der genannten Glucoside veröffentlichen und auf diese Frage wieder zurückkommen.

Ueber die Zersetzung der Aetherarten durch wasserfreie Alkalien;

von *M. Berthelot* und *A. de Fleurieu.* *)

4 Grm. reiner *Benzoësäureäther* und 6 Grm. wasserfreier Baryt wurden in ein vollkommen trockenes, vorher am Ende verengtes Glasrohr eingeführt, dieses zugeschmolzen und während 5 Stunden auf 150 bis 180° erhitzt. Nach dieser Zeit war der Baryt vollkommen zerfallen; es hatte sich kein Gas entwickelt. Der Inhalt der Röhre liefs beim Erwärmen im Wasserbade Nichts sich verflüchtigen; er gab an wasserfreien Aether Nichts ab. Die vom gewöhnlichen Aether

*) Aus Compt. rend. LI, 1020.

durch 1 stündiges Erhitzen auf 100° in einem Strome trockener und kohlensäurefreier Luft wieder befreite Masse gab, jetzt mit Wasser versetzt und rasch erhitzt, sofort Alkohol; die Menge des letzteren betrug etwa 1,1 Grm., d. i. nahezu die theoretisch sich berechnende Menge. Die in dem Destillationsgefäfs rückständige Flüssigkeit gab, nach vorgängiger Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, nach dem Abdampfen reinen benzoësauren Baryt.

Damit der Versuch das hier beschriebene Resultat ergebe, mufs die Erhitzung mit Vorsicht geleitet werden. Steigt die Temperatur über 200°, und erreicht sie oder überschreitet sie namentlich 250°, so tritt Zersetzung der Benzoësäure, Bildung von kohlensaurem Salz, Benzol, Wasserstoff und verschiedenen anderen Zersetzungsproducten ein.

Wasserfreier Baryt wirkt auf *Stearinsäureäther* in ähnlicher Weise wie auf Benzoësäureäther ein; nur mufs eine etwas stärkere und länger andauernde Erwärmung angewendet werden. Erhitzt man während 30 Stunden gegen 200°, so gelingt die Zersetzung des Stearinsäureäthers in derselben Weise wie die des Benzoësäureäthers, und ohne Bildung secundärer Producte.

Essigsäureäther wurde behandelt *1)* mit Aetzkalk allein, *2)* mit Aetzkalk und sorgfältigst entwässertem Alkohol, *3)* mit Baryt und wasserfreiem Alkohol.

Zur vollständigen Zersetzung des Essigsäureäthers mit Kalk allein mufste lange Zeit auf 250° erhitzt werden. Dabei wurde weder ein Gas frei, noch bildeten sich secundäre Producte. Die Masse enthielt weder gewöhnlichen Aether noch freien Alkohol, aber bei Behandlung mit Wasser gab sie sofort Alkohol und essigsauren Kalk.

Bei den zwei anderen Versuchsreihen, wo mit Zusatz von wasserfreiem Alkohol operirt wurde, waren die Resultate ganz ähnlich. Es bildete sich kein gewöhnlicher Aether und

der zugesetzte Alkohol nahm an der Reaction keinen Antheil; er löste nur den sich bildenden essigsauren Kalk auf, welcher sich dann bei dem Erkalten an den Wandungen des Glasrohrs in Krystallen ausschied. Dieses Resultat ist bemerkenswerth, sofern es unter den Zersetzungsproducten das aus der Säure der angewendeten Aetherart und der angewendeten Base sich zusammensetzende Salz als präexistirend nachweist.

Die Zersetzung des *Ameisensäureäthers* und des *Oxalsäureäthers* lieferte Resultate, welche den im Vorstehenden beschriebenen ganz analog waren, jedoch etwas weniger glatt sich ergaben, sofern gleichzeitig Spuren von Gas und secundärer Producte entstanden.

Nach verschiedenen Versuchen, welche wir jetzt noch fortsetzen, glauben wir, dafs die neutralen Fette sich bei der Einwirkung wasserfreier Alkalien eben so scharf und ohne Bildung von Nebenproducten zersetzen, wie die Aetherarten.

Fassen wir die Resultate zusammen, so ist die Einwirkung der wasserfreien Alkalien auf die Aetherarten der der wasserhaltigen Alkalien vergleichbar. Die Aetherarten spalten sich in dem ersteren Falle eben so einfach, unter Bildung eines Salzes der Säure der angewendeten Aetherart. Der Alkohol wird nicht im freien Zustand erhalten, weil die angewendeten Substanzen nur einen Theil der ihn zusammensetzenden Elemente enthalten; aber dieser Theil bleibt mit dem Baryt chemisch vereinigt zu einer festen, in Aether unlöslichen und so zusammengesetzten Verbindung, dafs auf Zusatz von Wasser sofort Alkohol auftritt. Bei keinem der oben beschriebenen Versuche machte sich die Bildung von gewöhnlichem Aether bemerkbar. Unter den verschiedenen Reactionen, welche denkbarer Weise bei der Einwirkung wasserfreier Alkalien auf Aetherarten eintreten können, hat

nur die eine statt, wo die Einwirkung der wasserfreien Alkalien der der wasserhaltigen entspricht, indem die Elemente des wasserfreien Alkali's die des Wassers in dem Alkohol, welcher in dem letzteren Falle entsteht, ersetzen.

Ueber die Zersetzung der Salylsäure durch Aetzbaryt;

von *S. Cannizzaro* *).

Kolbe hat in seiner Abhandlung über die Constitution der Salicylsäure **) die Ansicht ausgesprochen, die Salylsäure möge vielleicht unter denselben Bedingungen Parabenzol liefern, unter welchen die Benzoësäure Benzol giebt. Ich habe den Versuch angestellt, Salylsäure und Benzoësäure unter denselben Bedingungen mit Baryt destillirt, und in beiden Fällen Benzol erhalten, welches sich nach dem Schmelzpunkt wie nach dem Siedepunkt ganz identisch erwies. Die Ursache der Isomerie der Salylsäure und der Benzoësäure ist somit in etwas Anderem zu suchen.

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1861, 61.

**) Ann. Chem. Pharm. CXV, 182. *D. R.*

Zur Kenntnifs der Phosphorbasen;

von *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der „Royal Society of London“ 21. Juni 1860.)

III.

Phosphammonium- und Phospharsonium-, Diarsonium und Arsammonium-Verbindungen.

In dem vorigen Abschnitte dieser Arbeit habe ich versucht, die Körper zu characterisiren, welche aus der Wechselwirkung zwischen dem Triäthylphosphin und dem Aethylendibromid hervorgehen. Ich habe mich bemüht, die verschiedenen Phasen dieser Reaction möglichst scharf zu präcisiren und bin mit Vorliebe bei dem Studium ihrer Hauptproducte verweilt, weil sich aus der Geschichte dieser Verbindungen die klarsten Anschauungen über die Natur der mehratomigen Ammoniake und namentlich über den Zusammenhang derselben mit den einatomigen gewinnen lassen. Die Bromide des bromäthylirten, des oxäthylirten und vinylirten Monophosphoniums und des äthylenirten Diphosphoniums sind in der Phosphorreihe sowohl, als auch in der Stickstoff- und Arsenreihe die Repräsentanten von vier Klassen von Ammoniakverbindungen, deren einzelne Glieder sich mit den vorhandenen Materialien in unabsehbarer Zahl und endloser Mannigfaltigkeit construiren lassen.

Die folgenden Blätter sind der Betrachtung einiger Körper gewidmet, welche sich den gedachten vier Hauptgruppen unterordnen. Es sind zumal Verbindungen, welche der Arsenreihe, oder solche, welche gemeinschaftlich der Phosphor- und Stickstoffreihe, der Phosphor- und Arsenreihe und endlich der Arsen- und Stickstoffreihe angehören, mit denen ich mich beschäftigt habe. Allein ehe ich zu diesen Körpern,

dem eigentlichen Gegenstande dieser Abhandlung, übergehe, mögen einige Versuche, welche sich noch näher an die vorbeschriebenen anlehnen, flüchtige Erwähnung finden.

Einwirkung des Aethylendichlorids auf das Triäthylphosphin.

Sie ist der des Bromäthylens vollkommen analog; es bilden sich die beiden Verbindungen :

$$C_8H_{19}PCl_2 \;=\; [(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Cl \quad \text{und}$$

$$C_{14}H_{34}P_2Cl_2 \;=\; \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2.$$

Läfst man die Reaction sich in der Wärme vollenden, so besteht die gebildete weifse Krystallmasse, einerlei in welchem Volumverhältnifs man die beiden Körper angewendet, ob man sie ohne irgend welchen Zusatz, oder in Gegenwart von Alkohol oder von Aether hat wirken lassen, fast nur aus dem Dichlorid des Diphosphoniums. Um die einatomige Verbindung zu erhalten, mufs man eine Mischung von Triäthylphosphin mit einem grofsen Ueberschusse von Chloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage sich selbst überlassen. Die weifsen Krystallnadeln, welche sich in der Flüssigkeit bilden, enthalten auch jetzt noch viel Diphosphoniumchlorid, allein wenn man ihre Lösung mit Platinchlorid vermischt und den blafsgelben, unzweideutig diphosphoniumartigen Niederschlag ein Paar Stunden stehen läfst, so durchzieht er sich mit einer Menge tieforangegelber Krystallsterne, welche sich leicht mechanisch durch Bespülung mit Wasser von dem gelben Pulver trennen lassen. Durch Auskochen des pulverigen Salzes mit Wasser wird eine weitere Menge dieses Körpers erhalten, welche man zur Reinigung mit der vorher gewonnenen umkrystallisirt. Das Salz gleicht im Allgemeinen dem Platinsalze des bromo-äthylirten Triäthylphosphoniums; es ist indessen etwas löslicher und zeigt eine entschiedenere Neigung, octaëdrischen Habitus anzunehmen. Ich habe mich mit

einer Bestimmung des Platins in diesem Körper begnügt, da seine Eigenschaften ihn sogleich als das Platinsalz des chloroäthylirten Triäthylphosphoniums, als

$$C_8H_{19}PPtCl_4 = [(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Cl,\ PtCl_2$$

bezeichneten.

0,347 Grm. Salz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,089 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphonium	181,5	46,94	—
1 „ Platin	98,7	25,52	25,64
3 „ Chlor	106,5	27,54	—
1 Aeq. Platinsalz	386,7	100,00.	

Das aus dem nadelförmigen Platinsalze durch Schwefelwasserstoff dargestellte Chlorid lieferte bei der Behandlung mit Silberoxyd eine caustische Flüssigkeit, aus welcher sich nunmehr nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid beim Abdampfen die wohl bekannten Octaëder des oxäthylirten Phosphoniumsalzes

$$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Cl,\ PtCl_2$$

absetzten.

Ueber die Natur des schwerlöslichen Diphosphonium-Platinsalzes konnte ebenfalls kein Zweifel obwalten. Das Salz wurde gleichwohl aus siedender Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirt und durch die Analyse identificirt.

I. 0,5005 Grm. Platinsalz gaben 0,4617 Grm. Kohlensäure und 0,2139 Grm. Wasser.

II. 0,5240 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1525 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_{14}H_{34}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	24,91	25,16	—
H_{34}	34	5,05	4,74	—
P_2	62	9,19	—	—
Pt_2	197,4	29,27	—	29,10
Cl_6	213	31,58	—	—
	674,4	100,00.		

Die Verbindungen des Chloräthyltriäthylphosphoniums bilden sich auch unter den nämlichen Bedingungen, welche ich für die Rückbildung des bromoäthylirten Salzes aus dem oxäthylirten bereits angeführt habe. Unterwirft man das Chlorid des oxäthylirten Salzes der Einwirkung des Phosphorpentachlorids, so erfolgt eine stürmische Reaction, indem sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid entwickeln. Trägt man das Chlorid in kleinen Portionen ein, bis sich keine weitere Einwirkung zu erkennen giebt, und digerirt alsdann, bis das Oxychlorid entfernt ist, so bleibt das Chlorid der chloräthylirten Verbindung in der Retorte zurück.

$$[(C_2H_5)_3(C_2H_5O)P]Cl + PCl_5 = HCl + POCl_3 + [(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl)P]Cl.$$

Um die Natur der Reaction durch eine Zahl zu fixiren, wurde die Lösung des als Rückstand erhaltenen Chlorids mit Platinchlorid gefällt. Beim Umkrystallisiren des Platinniederschlages aus kochendem Wasser erschienen sogleich die schönen Nadeln, welche die chloräthylirte Verbindung bezeichnen.

Bei der Analyse gaben 0,4122 Grm. Salz 0,1065 Grm. = 25,83 pC. Platin.

Die Verbindung

$$[(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl)P]Cl,\ PtCl_2$$

verlangt 25,52 pC. Platin.

Das monochlorirte Chloräthyl übt auf das Triäthylphosphin dieselbe Wirkung, wie Chloräthylen; bei gewöhnlicher Temperatur, und mit einem grofsen Ueberschufs der chlorirten

Verbindung bildet sich das Chlorid des chloräthylirten Monophosphoniums, welches sich leicht durch das mehrfach erwähnte Verhalten zu überschüssigem Silbernitrat und Ammoniak identificiren läfst. Bei 100° und mit beträchtlichem Ueberschusse von Triäthylphosphin entstehen Krystalle des Dichlorids der zweiatomigen Base. Die Bildung letzterer wurde durch Darstellung des characteristischen Platinsalzes, so wie des schön krystallisirten Dijodids festgestellt.

Einwirkung des Triäthylphosphins auf das Aethylendijodid.

Im reinen Zustande wirken die beiden Körper mit einer Heftigkeit auf einander, welche sich bis zur Explosion steigern kann. In Folge der Wärmeentwickelung zerfällt das Jodäthylen in Aethylen und Jod, welches sich direct mit der Phosphorbase vereinigt. Wird die Reaction durch Gegenwart von Alkohol gemäfsigt, so erhält man eine weifse Krystallmasse, welche fast ausschliefslich aus jodwasserstoffsaurer Phosphorbase besteht. Wenn sich in diesem Falle die Verbindungen

$$[(C_2H_4J)(C_2H_5)_3P]J \qquad \text{und}$$

$$\left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''J_2$$

bilden, so können sie nur in Spuren auftreten. Die Krystalle in Wasser gelöst und mit Baryt zerlegt, hinterliefsen nach der Entfernung des Triäthylphosphins mittelst Aethers, des Jods mittelst Silberoxyds und des Baryts mittelst Kohlensäure, kaum Anzeigen einer organischen Verbindung. Das Triäthylphosphin wirkt offenbar auf das Jodäthylen gerade wie alkoholische Kalilösung, und die Hauptphase der Reaction besteht ohne Zweifel in der Umbildung :

$$(C_2H_5)_3P + C_2H_4J_2 = [(C_2H_5)_3HP]J + C_2H_3J.$$

Gleichwohl verdient bemerkt zu werden, dafs ich das Auftreten von Jodvinyl (C_2H_3J) nicht durch einen besonderen

Versuch festgestellt habe. Es war nicht unwahrscheinlich, dafs sich eine jodo-äthylirte Triäthylphosphoniumverbindung durch die Einwirkung von Jodphosphor auf das Chlorid des oxäthylirten Metalles bilden würde, allein diese Körper reagiren nicht aufeinander.

Mischlinge des Aethylendiphosphoniums.

Im Vorhergehenden habe ich besonderes Interesse für die Entstehung der Bromverbindung des hexäthylirten Aethylen-Diphosphoniums in der Umbildung

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (C_2H_5)_3P = \left[(C_2H_4)''\begin{cases}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{cases}\right]''Br_2$$

beansprucht. Der Gedanke lag nahe, das Trimethylphosphin auf das Bromid des bromo-äthylirten Triäthylphosphoniums einwirken zu lassen; es stand in diesem Falle die Bildung des Dibromids eines Aethylen-Trimethyl-Triäthyl-Diphosphoniums zu erwarten.

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (CH_3)_3P = \left[(C_2H_4)''\begin{cases}(CH_3)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{cases}\right]''Br_2.$$

In der That wirken beide Körper mit der gröfsten Energie auf einander ein, und zwar ganz in der Weise, welche die Theorie im Voraus bezeichnet. Es versteht sich von selbst, dafs ich die gebildete Verbindung nur so weit untersucht habe, als es zur Feststellung des Characters der Reaction erforderlich war. Das Dibromid des gemischten Diphosphoniums ist löslicher als das früher beschriebene; im Uebrigen verhält es sich gerade so wie dieses. Durch Silberoxyd wird die äufserst caustische Base

$$C_{11}H_{30}P_2O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(CH_3)_3(C_2H_5)_3P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

in Freiheit gesetzt, welche mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid ein blafsgelbes, aus siedendem Wasser in Schuppen krystallisirendes Platinsalz

$$C_{11}H_{28}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{cases}(CH_3)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{cases}\right]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

liefert. Ich habe mich begnügt, das Platin in diesem Salze zu bestimmen.

0,4794 Grm. Platinsalz mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w. gaben 0,1502 Grm. Platin.

Die angeführte Formel verlangt :

		Theorie			Versuch
1 Aeq.	Diphosphonium		222,0	35,10	—
2 „	Platin		197,4	31,22	31,33
6 „	Chlor		213,0	33,68	—
1 Aeq.	Platin-Doppelsalz		632,4	100,00.	

Die Salze des gemischten Diphosphoniums krystallisiren wie die der entsprechenden hexäthylirten Verbindung, sind aber, so weit ich sie untersucht habe, etwas löslicher. Diese Bemerkung bezieht sich namentlich auf das Dijodid.

Es schien des Versuchs nicht unwerth, zu prüfen, ob das Bromid des bromo-äthylirten Triäthylphosphoniums im Stande sei, ein Phosphorwasserstoffmolecul zu fixiren. Beide Körper wirken indessen nicht aufeinander ein; das Phosphorwasserstoffgas, durch die kalte oder siedende Alkohollösung geleitet, bringt keine Veränderung in derselben hervor.

Einwirkung des Aethylendibromids auf das Trimethylphosphin.

In dieser Reaction wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, welche bei der Wechselwirkung zwischen dem Triäthylphosphin und der Bromverbindung beobachtet werden. Der Procefs vollendet sich wo möglich noch rascher, als in der Aethylreihe. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Trimethylphosphins und seines bewältigenden Geruchs ist es zweckmäfsig, in Gegenwart grofser Mengen von Alkohol oder Aether, und wegen seiner aufserordentlichen Oxydirbarkeit in kohlensäurehaltenden Gefäfsen zu arbeiten, welche man nach dem Einfüllen zuschmilzt. Nach kurzer Digestion bei

bei 100° erstarrt die Mischung beider Flüssigkeiten zu einer blendend weifsen harten Krystallmasse; es entstehen die beiden Bromide

$$C_5H_{13}PBr_2 = [(C_2H_4Br)(CH_3)_3P]Br \quad \text{und}$$

$$C_8H_{22}P_2Br_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(CH_3)_3P\\(CH_3)_3P\end{matrix}\right]''Br_2,$$

von denen das erste oder das zweite vorherrscht, je nach den Verhältnissen, in denen die beiden Körper auf einander einwirken.

Es ist nicht schwer die beiden Verbindungen durch Zahlen zu fixiren.

Bromoäthyl-Trimethylphosphoniumbromid. — Digerirt man eine Lösung von Trimethylphosphin in absolutem Alkohol mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Bromäthylen einige Stunden lang bei einer Temperatur von 50 bis 60°, so setzt die Flüssigkeit beim Abkühlen wohlausgebildete Krystalle ab. Es ist zweckmäfsig, diese Temperatur nicht zu überschreiten; beim Siedepunkt des Wassers bräunt sich die Mischung, unter Bildung secundärer Producte. Durch ein Paar Krystallisationen aus absolutem Alkohol erhält man die gebildeten Krystalle rein; sie zeigen alsdann im Allgemeinen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des entsprechenden äthylirten Körpers, besitzen jedoch eine andere Krystallform. Ich habe die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Bestimmung des mittelst Silbersalzen fällbaren Broms festgestellt.

0,3980 Grm. Bromid, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,2820 Grm. Bromsilber.

Die Formel

$$C_5H_{13}PBr_2 = [(C_2H_4Br)(CH_3)_3P]Br$$

verlangt die folgenden Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphonium	184	69,70	–
1 „ Brom	80	30,30	30,16
1 Aeq. Bromid	264	100,00.	

Dieses Ergebnifs wurde durch die Analyse des entsprechenden *Platinsalzes* weiter bestätigt. Durch Behandlung des Bromids mit Chlorsilber entsteht ein krystallisirbares Chlorid, welches mit Platinchlorid prachtvolle orangegelbe Nadeln liefert.

Die Formel

$$C_5H_{18}BrPPtCl_3 = [(C_2H_4Br)(CH_3)_3P]Cl, PtCl_2$$

wurde durch mehrere Platinbestimmungen festgestellt.

I. 0,5440 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1300 Grm. Platin.

II. 0,495 Grm. Platinsalz gaben 0,126 Grm. Platin

III. 0,304 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise behandelt, lieferten 0,077 Grm. Platin.

Theorie			Versuch		
			I.	II.	III.
1 Aeq. Phosphonium	184,0	47,27	—	—	—
1 „ Platin	98,7	25,36	25,55	25,45	25,33
3 „ Chlor	106,5	27,37	—	—	—
1 Aeq. Platinsalz	389,2	100,00.			

Ich habe bereits erwähnt, dafs das Bromid des Bromoäthyltrimethylphosphoniums von dem Bromid der entsprechenden Aethylverbindung verschieden krystallisirt. Während letzteres in wohlausgebildeten Rhombendodecaëdern erhalten wird, krystallisirt das methylirte Bromid in Formen, welche dem trimetrischen Systeme angehören. Quintino Sella theilt mir über diese Verbindung Folgendes mit.

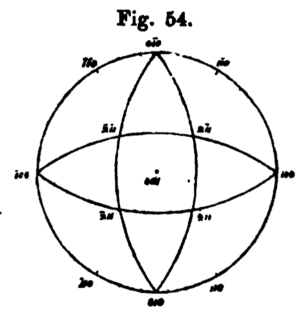
„Trimetrisches System :

100, 110 = 60° 24′;
001, 101 = 22° 9′.

Beobachtete Formen :

100, 010, 001, 110, 211
(Fig. 54).

Fig. 54.



Winkel		Berechnet	Beobachtet
100, 010	=	90° 0′	90° 2′
100, 001	=	90 0	89 58
100, 110	=	60 24	60 26
100, 211	=	56 30	56 27
010, 001	=	90 0	90 6
010, 110	=	29 36	29 36
010, 211	=	60 56	60 55
001, 110	=	90 0	89 55
001, 211	=	47 19	47 17
110, $\bar{1}10$	=	59 12	59 12
110, 211	=	45 59	45 45
110, $\bar{2}11$	=	81 23	81 21
211, $\bar{2}11$	=	67 0	67 6
211, $2\bar{1}1$	=	58 7	58 10
211, $\bar{2}\bar{1}1$	=	94 39	94 34

Nach **Naumann**:

$$a : b : c = 0{,}4071 : 1 : 0{,}5681.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty \breve{P} \infty, \quad \infty \bar{P} \infty, \quad 0 P, \quad \infty P, \quad 2 \breve{P} 2.$$

Nach **Weifs**:

$$a : b : c = 1 : 0{,}5681 : 0{,}4071.$$

Beobachtete Formen:

$$a : \infty b : \infty c; \quad \infty a : b : \infty c; \quad \infty a : \infty b : c; \quad a : b \infty c;$$
$$\tfrac{1}{2} a : b : c.$$

Nach **Levy**:

$$MM = 120^0\ 48'; \quad b : h = 1 : 0{,}3539.$$

Beobachtete Formen:

g', h', P, M, e_3.

Beobachtete Combinationen:

100, 010, 001; 110 (Fig. 55).
100, 010, 001; 110, 211 (Fig. 56).
110, 001; 100 (Fig. 57).

110, 001; 100, 010, 211 (Fig. 58).
001, 010, 211 (Fig. 59).

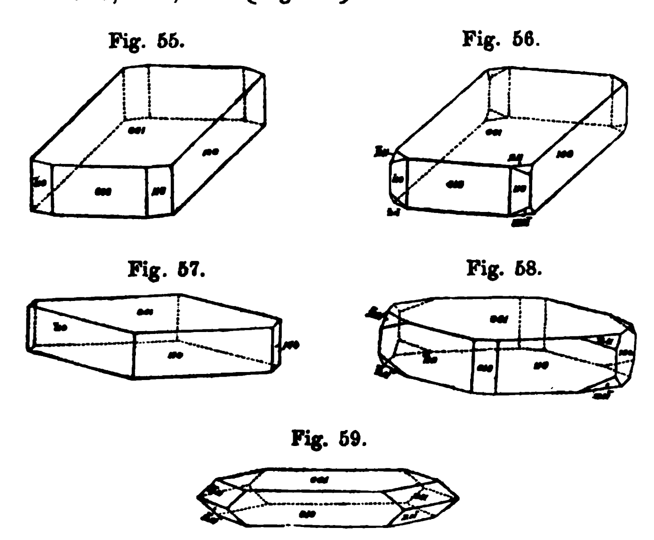


Fig. 55. Fig. 56. Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59.

Die Krystalle sind im Allgemeinen tafelförmig, wie in den vorstehenden Figuren. Bisweilen sind sie jedoch in der Richtung [001] verlängert und dann sind die Flächen sehr ungleich ausgebildet. Fig. 60 und 61 und Fig. 62 und 63 stellen zwei bemerkenswerthe Krystalle dieser Art dar.

Die Flächen der Form 211 sind gewöhnlich sehr ungleich entwickelt; einige fehlen ganz. In den Krystallen Fig. 60 und 61 und Fig. 62 und 63 sind nur zwei von den acht Flächen 211 gut ausgebildet. Die anderen fehlen oder können gerade noch wahrgenommen werden.

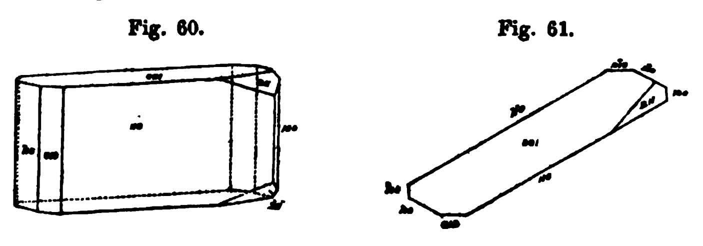


Fig. 60. Fig. 61.

Fig 62.

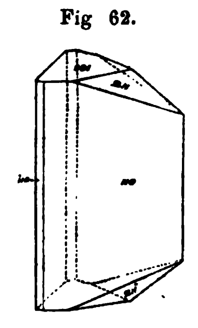
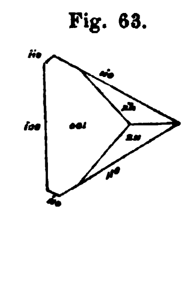


Fig. 63.



Die Flächen 001 zeigen Glas- und selbst Perlglanz. Die übrigen haben geringeren, mehr fettartigen Glanz.

Leicht und ziemlich vollkommen spaltbar nach 001; die Spaltungsflächen 110 sind auch leicht zu erhalten, aber etwas faserig.

Die optischen Elasticitätsaxen sind ihrer Gröfse nach [001], [100], [010]."

Oxäthyl-Trimethylphosphonium-Salze.

Die von dem Schwefel-Platin in den Analysen des bromoäthylirten Platinsalzes abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen das überaus lösliche zerfliefsliche Chlorid. Dieses Salz ist nicht analysirt worden, allein ich habe es durch Behandlung mit Silberoxyd in die entsprechende oxäthylirte Verbindung

$$C_5H_{15}PO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(CH_3)_3P]\\ H\end{matrix}\right\}O$$

übergeführt.

Die caustische Flüssigkeit verwandelt sich durch Chlorwasserstoffsäure in das dem Hydrat entsprechende, höchst lösliche Chlorid, aus welchem durch Zusatz von Platinchlorid das Platinsalz des Oxäthyl-Trimethylphosphoniums erhalten wird. Es krystallisirt wie die entsprechende Aethylverbindung in Octaëdern, unterscheidet sich von demselben aber durch seine aufserordentliche Löslichkeit in Wasser.

Die Zusammensetzung des Salzes wurde durch die Platinbestimmung fixirt.

0,3383 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1010 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_5H_{14}POPtCl_3 = [(C_2H_5O)(CH_3)_3P]Cl, PtCl_2$$

verlangt folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Phosphonium	121,0	37,09	—
1 „	Platin	98,7	30,26	29,86
3 „	Chlor	106,5	32,65	—
1 Aeq.	Platinsalz	326,2	100,00.	

Salze des Aethylen-Hexmethyldiphosphoniums.

Dibromid. — Dieses Salz entsteht bei der Behandlung des Aethylendibromids mit einem Ueberschufs von Trimethylamin. Die Reaction vollendet sich rasch bei der Temperatur siedenden Wassers. Das Salz gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Dibromid der Aethylreihe. Es ist aufserordentlich leicht zerfliefslich, und nur einmal gelang es, dasselbe in gut ausgebildeten Krystallen darzustellen, welche analysirt und krystallographisch bestimmt wurden. Mehrfache Versuche, die schönen Krystalle wieder zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

0,2940 Grm. Dibromid gaben 0,3246 Grm. Bromsilber,

entsprechend der Formel

$$C_8H_{22}P_2Br_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(CH_3)_3P\\(CH_3)_3P\end{Bmatrix}\right]''Br_2,$$

wie folgende Vergleichung der gefundenen und berechneten Bromprocente zeigt.

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Diphosphonium	180	52,94	—
2 „	Brom	160	47,06	47,00
1 Aeq.	Dibromid	340	100,00.	

Hier folgen nunmehr die Details von Sella's krystallographischer Bestimmung.

„Monoklines System :

$100, 101 = 17^0\ 45'$; $101, 001 = 20^0\ 4'$;

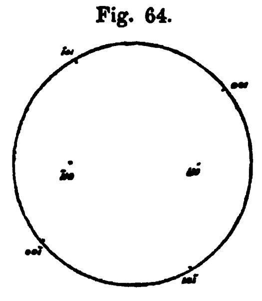
$010, 111 = 57^0\ 47'$.

Beobachtete Formen :

001, 110, $\bar{1}01$ (Fig. 64).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
110, 001	=	58^0 22′	58^0 22′
001, $\bar{1}01$	=	80 52	80 50
110, $\bar{1}10$	=	83 13	83 12
110, $\bar{1}01$	=	108 35	108 33

Fig. 64.



Nach Naumann :

$a : b : c = 1{,}1255 : 1 : 0{,}5445$;

$\gamma = 37^0\ 49'$.

Beobachtete Formen :

0 P, ∞ P, P ∞.

Fig. 65.

Nach Weifs :

$a : b : c = 1 : 0{,}5445 : 1{,}1255$; $a\hat{o}c = 142^0\ 11'$.

Beobachtete Formen :

$\infty a : \infty b : c$; $a : b : \infty c$; $- a : \infty b : c$.

Nach Levy :

$MM = 83^0\ 13'$; $MP = 121^0\ 38'$; $b : h = 1 : 0{,}9884$.

Beobachtete Formen :

P, M, a'.

Beobachtete Combinationen :

001, 110 (Fig. 65).

Die Fläche $\bar{1}01$ ist nicht direct beobachtet, sondern als Spaltungsfläche gefunden worden. Die Krystalle lassen sich mit derselben Leichtigkeit und Schärfe nach 001 spalten."

Durch Behandlung des Dibromids mit Silberoxyd entsteht das entsprechende Hydrat

$$C_8H_{24}P_2O_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(CH_3)_6P_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2,$$

welches mit den verschiedenen Säuren den Aethylverbindungen ähnliche Salze liefert. Ich habe nur das Dijodid und das Platinsalz dargestellt.



Dijodid. — Mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt liefert die Base ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisirendes Salz, welches an Schönheit die entsprechende Verbindung der Aethylreihe noch übertrifft.

0,3515 Grm. Salz gaben 0,3775 Grm. Jodsilber.

Die Formel

$$C_8H_{22}P_2J_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{cases}(CH_3)_3P\\(CH_3)_3P\end{cases}\right]''J_2$$

verlangt :

		Theorie		Versuch
1 Aeq. Diphosphonium		180	41,43	—
2 „ Jod		254	58,57	57,92
1 Aeq. Jodid		434	100,00.	

Platinsalz. — Es ist ein in Wasser fast unlöslicher scheinbar amorpher Niederschlag, der sich auch in siedender Chlorwasserstoffsäure nur äufserst schwierig auflöst und daraus beim Erkalten in goldgelben Blättchen, dem Platinsalze des gemischten trimethyl-triäthylirten Aethylen-Diphosphoniums sehr ähnlich, auskrystallisirt. Das Salz enthält :

$$C_8H_{22}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{cases}(CH_3)_3P\\(CH_3)_3P\end{cases}\right]''Cl_2,\ 2\ PtCl_2.$$

Es gaben nämlich :

I. 0,4940 Grm. Platinsalz durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. 0,1650 Grm. Platin.

II. 0,5780 Grm. Platinsalz gaben 0,1900 Grm. Platin.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
1 Aeq. Diphosphonium	180	30,49	—	—
2 „ Platin	197,4	33,43	33,40	33,16
6 „ Chlor	213	36,08	—	—
1 Aeq. Platinsalz	590,4	100,00.		

Reihe der gemischten zweiatomigen Basen.

Mit der Ermittelung der innigen Beziehung, welche das bromo-äthylirte Monophosphonium mit den Diphosphonium-

verbindungen verkettet, mit der Erkenntnifs des leichten Ueberganges von der einatomigen zur zweiatomigen Reihe, mufste naturgemäfs der Gedanke auftauchen, das bromo-äthylirte Bromid, welches den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildet, der Einwirkung der Amine, Arsine und Stibine zu unterwerfen, in der Absicht zweiatomige Basen zu construiren, in denen, neben dem Phosphor und gleichwerthig mit demselben, Stickstoff, Arsen und Antimon fungiren würden. In wie weit diese Erwartung in Erfüllung gegangen ist, ergiebt sich aus folgenden Versuchen.

Phosphammonium-Verbindungen.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromo-äthyl-Triäthylphosphoniumbromid.

In alkoholischer Lösung wirken beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur auf einander. Die Reaction giebt sich durch lebhafte Wärmeentwickelung zu erkennen. Um vollendeter Einwirkung sicher zu sein, digerirt man die Mischung in geschlossener Röhre eine halbe Stunde bei 100°. Beim Verdampfen des Alkohols entweicht das freie Ammoniak und es bleibt eine äufserst zerfliefsliche Salzmasse, welche nur schwierig krystallisirt. Um kleine Mengen in der Form von Bromammonium vorhandenen Ammoniaks zu entfernen, behandelt man die Lösung des Salzrückstandes mit einem Ueberschusse von Silberoxyd; die so erhaltene stark alkalische Flüssigkeit läfst sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbade concentriren, wobei Spuren in Freiheit gesetzten Ammoniaks entweichen. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich, dafs in der caustischen Lösung eine phosphor- und stickstoffhaltige Base

$$C_{12}H_{24}PNO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_3H_3NP]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

wenn man will Aethylen-triäthylphosphammoniumhydrat vorhanden ist, und dafs sich die Reaction zwischen dem bromoäthylirten Monophosphonium und dem Ammoniak ganz in derselben Weise vollendet, wie man aus dem Verhalten der ersteren Verbindung zu den Phosphinen erwarten durfte.

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + H_3N = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ H_3N\end{matrix}\right]''Br_2.$$

Ich habe die Zusammensetzung der nitrophosphorirten Base durch die Analyse des Platin- und des Goldsalzes festgestellt.

Platinsalz. — Sättigt man das alkalische Hydrat mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein voluminöser, blafsgelber, schwach krystallinischer Niederschlag, welcher sich nur schwierig in siedendem Wasser und selbst in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst. Die saure Lösung liefert beim Erkalten wohlausgebildete Krystalle. Auflösung des Niederschlages in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist nothwendig, um die Reinheit des Productes zu sichern; die unmittelbare Fällung scheint eine Beimischung zu enthalten, welche in der Säure gelöst bleibt. Salze von verschiedener Bereitung gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,6817 Grm. Platinsalz gaben 0,4220 Grm. Kohlensäure und 0,2256 Grm. Wasser.

II. 0,8285 Grm. Platinsalz gaben 0,5195 Grm. Kohlensäure und 0,2890 Grm. Wasser.

III. 0,3658 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1257 Grm. Platin.

IV. 0,5005 Grm. Platinsalz gaben 0,1716 Grm. Platin.

V. 0,8835 Grm. Platinsalz gaben 0,3069 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_8H_{22}PNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ H_3N\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\ PtCl_2$$

verlangt :

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	96	16,74	16,88	17,10	—	—	—
H_{22}	22	3,84	3,67	3,87	—	—	—
P	31	5,41	—	—	—	—	—
N	14	2,44	—	—	—	—	—
Pt_2	197,4	34,43	—	—	34,28	34,36	34,73
Cl_6	213	37,14	—	—	—	—	—
	573,4	100,00.					

Einige der Krystalle, welche sich aus der langsam erkalteten Lösung in concentrirter Chlorwasserstoffsäure abgesetzt hatten, waren so wohl ausgebildet, dafs Q. Sella ihre Messung unternehmen konnte. Folgendes ist seine Mittheilung über dieses Salz.

„Trimetrisches System :

100, 110 = 59° 50′; 001, 101 = 70° 38′.

Beobachtete Formen :

100, 110, 101, 010 (Fig. 66).

Winkel		Berechnet		Beobachtet	
100, 010	=	90°	0′	89°	40′
100, 110	=	59	50	59	55
100, 101	=	19	22	19	27
010, 110	=	80	10	—	
010, 101	=	90	0	—	
110, $\bar{1}10$	=	60	20	60	10
110, 101	=	61	42	61	37
101, $\bar{1}01$	=	38	44	38	54

Fig. 66.

Nach **Naumann** :

Beobachtete Formen :

$$a : b : c = 2{,}8449 : 1 : 0{,}5812.$$

$$\infty \check{P} \infty, \ \infty \bar{P} \infty, \ \infty P, \ \check{P} \infty.$$

Nach **Weifs** :

$$a : b : c = 1 : 0{,}5812 : 2{,}8449.$$

Beobachtete Formen :

$a : \infty b : \infty c$; $\infty a : b : \infty c$; $a : b : \infty c$; $a : \infty b : c$.

Nach Levy :

$MM = 119^{0}\,40'$; $b : h = 1 : 2{,}4596$.

Beobachtete Formen :

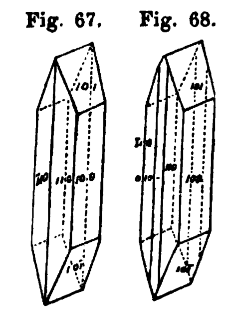
g', h', M, e'.

Beobachtete Combinationen :

100, 110, 101 (Fig. 67).

100, 110, 101; 010 (Fig. 68).

Unvollkommen spaltbar nach 010.


Fig. 67. Fig. 68.

Die Flächen 101 sind matt, die anderen glänzend. Die Krystalle sind optisch negativ. Die Mittellinie ist perpendiculär auf 100 und die Ebene der optischen Axen ist parallel mit 001. Der äufsere Winkel der optischen Axen scheint nahezu 60° zu sein.

Härte etwas gröfser als die des Gypses."

Goldsalz. — Die Lösung des Dichlorids, welche bei der Analyse des Platinsalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhalten worden war, lieferte mit Goldchlorid einen goldgelben, aus feinen Nadeln bestehenden, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag.

0,3845 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1800 Grm. Gold.

Die Formel

$$C_8H_{22}PNAu_2Cl_8 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ H_3N\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\,AuCl_3$$

verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphonium	163	19,38	—
2 „ Gold	394	46,85	46,81
8 „ Chlor	284	33,77	—
1 Aeq. Goldsalz	841	100,00.	

Die Analyse des Platin- und des Goldsalzes fixirt mit hinreichender Sicherheit die Zusammensetzung der Reihe der zweiatomigen Phosphammoniumverbindungen. Ich habe einige der einfachen Salze dieses nitrophosphorirten Metalles dargestellt, unter anderen das Dichlorid, das Dibromid und das Dijodid. Sie krystallisiren ziemlich gut, obwohl sie im Allgemeinen löslicher und weniger beständig sind als die Diphosphoniumsalze. Das Diperchlorat ist schwerlöslich und krystallisirt mit Leichtigkeit. Diese Salze sind nicht analysirt worden. Auch die freie Base gleicht dem Diphosphoniumhydrat; ihre Lösung ist stark alkalisch und fällt aus der Mehrzahl der Metallsalze die Metallhydrate. Die Lösung der Base läfst sich auf dem Wasserbade concentriren, ohne Ammoniak zu verlieren; Zusatz von Kalilauge zu der rückständigen Flüssigkeit scheidet das Hydrat in Tropfen ab, welche sich in mehr Wasser leicht wieder lösen.

Die eigenthümliche Construction dieser Verbindung veranlafste mich, ihr Verhalten unter dem Einflusse der Wärme zu studiren. Da sich die Substitution des Wasserstoffs in dieser Base nur auf 5 Aeq. erstreckt, so warf sich die Frage auf, ob das Hydrat in Form eines Phosphamins von der Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)H\end{matrix}\right\} PN$$

destilliren könne?

Der Versuch hat gezeigt, dafs sich das Hydrat beim Erhitzen vollständig zerlegt; das Destillationsproduct enthält keine Spur mehr von der ursprünglichen Verbindung. Es entwickelt sich reichlich Ammoniak und in einem gewissen Stadium des Processes enthält der Rückstand das Hydrat des vinylirten Triäthylphosphoniums :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_3H_3PN]'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 = H_3N + H_2O + \left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P] \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Ich erschliefse diefs aus der Analyse eines Jodids, welches ich durch Sättigung der, einige Zeit erhitzten, gemischten Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten hatte.

0,4865 Grm. Jodid gaben 0,416 Grm. Jodsilber.

Die Formel

$$C_8H_{18}PJ = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]J$$

verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphonium	145	53,31	—
1 „ Jod	127	46,69	46,40
1 Aeq. Jodid	272	100,00.	

Die Mutterlauge dieses Salzes wurde von dem überschüssigen Silber befreit und mit Goldchlorid gefällt.

0,6580 Grm. Goldsalz gaben 0,2615 Grm. = 39,68 pC. Gold.

Die Formel

$$C_8H_{18}PAuCl_4 = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Cl, AuCl_3$$

verlangt 39,24 pC. Gold.

Das Verhalten des bromo-äthylirten Bromids zu dem Ammoniak eröffnet eine fast unübersehbare Reihe zweiatomiger nitrophosphorirter Metalle. Man braucht nur das Ammoniak durch ein beliebiges Monamin zu ersetzen, um ein neues Metall von fast jeder gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Ich habe einige Körper dieser Gattung dargestellt, um durch den Versuch in allgemeinerer Weise die Beziehungen festzustellen, welche die Theorie, auf den Beobachtungen in der Ammoniakreaction fufsend, mit hinreichender Sicherheit im Voraus bezeichnet.

Einwirkung des Methylamins auf das Bromid des bromoäthylirten Triäthylphosphoniums.

Verbindungen des Aethylen-Methyltriäthylphosphammoniums.

Wiederholung sämmtlicher in dem Ammoniakversuch beobachteten Erscheinungen. Beide vereinigen sich bei dem Digeriren :

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (CH_3)H_2N = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(CH_3)H_2N\end{matrix}\right]'' Br_2,$$

und die Verbindung liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd die caustische Base

$$C_9H_{26}PNO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(CH_3)(C_2H_5)_3H_2PN]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Analyse des ziemlich schwerlöslichen Platinsalzes festzustellen, welches aus siedendem Wasser in prächtigen, oft zolllangen Nadeln anschieſst. Leider gelang es weder aus Wasser, noch aus siedender Chlorwasserstoffsäure, bestimmbare Krystalle zu erhalten. Für die Analyse war das Salz aus Wasser umkrystallisirt worden.

0,3734 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1250 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_9H_{24}PNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(CH_3)H_2N\end{matrix}\right]'' Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Phosphammonium	177	30,13	—
2 „ Platin	197,4	33,60	33,48
6 „ Chlor	213	36,27	—
1 Aeq. Platinsalz	587,4	100,00.	

Einwirkung des Aethylamins auf das Bromäthyl-Triäthylphosphoniumbromid.

Aethylen-teträthylphosphammoniumverbindungen.

Die beiden Körper vereinigen sich unter Wärmeentwickelung. Da die Salze dieses neuen Phosphammoniums besonders schön krystallisiren, so habe ich der Versuchung nicht widerstehen können, einige derselben etwas genauer zu untersuchen.

Platinsalz. — Das rohe Reactionsproduct, mit Silberoxyd gereinigt und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein orangegelbes Platinsalz, welches, der vorherbeschriebenen Methylverbindung sehr ähnlich, in Nadeln anschiefst. Aus Wasser umkrystallisirt hat dieses Salz bei der Analyse folgende Zahlen gegeben :

I. 0,7544 Grm. Platinsalz gaben 0,5565 Grm. Kohlensäure und 0,3028 Grm. Wasser.

II. 0,6056 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gaben 0,1964 Grm. Platin.

Der Formel

$$C_{10}H_{26}PNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)H_2N\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\ PtCl_2$$

entspricht :

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{10}	120	19,96	20,12	—
H_{26}	26	4,32	4,45	—
P	31	5,15	—	—
N	14	2,33	—	—
Pt_2	197,4	32,82	—	32,43
Cl_6	213	35,42	—	—
	601,4	100,00.		

Quintino Sella hat die Krystallform dieses schönen Salzes bestimmt.

„Monoklines System :

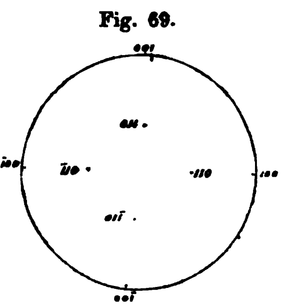
100, 101 = 43° 35′; 101, 001 = 43° 17′; 111, 010 = 55° 36′.

Beobachtete Formen :

100, 001, 110, 011 (Fig. 69).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
100, 001	=	86° 52′	86° 52′
100, 110	=	44 55	45 8
100, 011	=	87 47	87 38
001, 110	=	87 47	87 53
001, 011	=	44 46	44 47
110, $\bar{1}$10	=	90 10	90 10
110, 011	=	58 21	58 5
110, 01$\bar{1}$	=	61 59	62 11
011, 01$\bar{1}$	=	90 29	90 29

Fig. 69.



Nach **Naumann**:

$a : b : c = 0,9945 : 1 : 1,0013; \quad \gamma = 86^0\ 52'.$

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty, \quad 0P, \quad \infty P, \quad (P\infty).$

Nach **Weifs**:

$a : b : c = 1 : 1,0013 : 0,9945; \quad aoc = 93^0\ 8'.$

Beobachtete Formen:

$a : \infty b : \infty c; \quad \infty a : \infty b : c; \quad a : b : \infty c; \quad \infty a : b : c.$

Nach **Levy**:

$MM = 90^0\ 10'; \quad MP = 92^0\ 13'; \quad b : h = 1 : 0,7027.$

Beobachtete Formen:

$h', \quad P, \quad M, \quad e'.$

Beobachtete Combinationen:

110, 011 (Fig. 70).

110, 011, 001 (Fig. 71).

110, 011, 001, 100 (Fig. 72, 73).

Fig. 70.

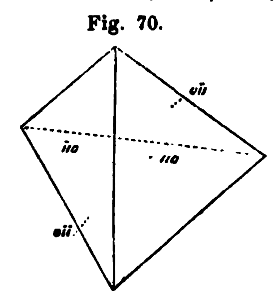


Fig. 71.

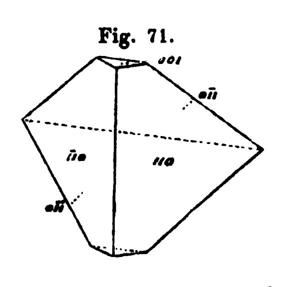
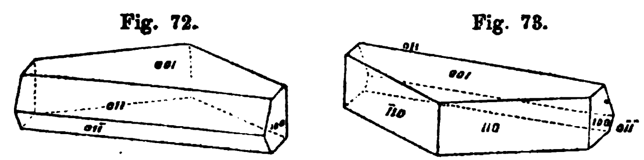


Fig. 72. Fig. 73.



Die Krystalle sind hemiëdrisch. Die Flächen 100 und 001 haben ihre Parallelen; allein von den vier Flächen der Formen 110 und 011 wurden stets nur zwei mit entsprechenden Parallelen beobachtet, wie diefs aus den Figuren ersichtlich.

Sämmtliche beobachtete Krystalle zeigen die Flächen 110, $\bar{1}10$ und die Flächen $0\bar{1}1$, $0\bar{1}\bar{1}$ (Fig. 70, 71 und 73). Bei einem einzigen Krystalle (Fig. 72) wurden dagegen die Flächen $\bar{1}\bar{1}0$, $1\bar{1}0$ und die Flächen 011, $01\bar{1}$ beobachtet. Es ist klar, dafs die Krystalle Fig. 72 und 73 symmetrisch, aber nicht superposabel sind.

Die Krystalle zeigen häufig den Habitus triangulärer Tafeln (Fig. 72 und 73). Bisweilen sind sie Tetraëder (Fig. 70) oder abgestumpfte Tetraëder (Fig. 71).

Die Flächen sind sehr glänzend, aber immer etwas und zuweilen stark abgerundet, so dafs sie im Goniometer verschiedene Bilder und mithin sehr abweichende Winkel liefern.

Die oben angeführten Winkel sind die Mittelresultate, welche bei der Messung von sechs Krystallen erhalten wurden.

Eine andere Schwierigkeit, welche die Bestimmung dieser Krystalle bietet, ist die geringe Differenz in den Winkeln der Zonen [001] und [100]. Beobachtet wurden 110, $\bar{1}10$ = 90° 10′; 011, $01\bar{1}$ = 90° 29′; allein es läfst sich nicht mit Leichtigkeit bestimmen, ob der letztgenannte Winkel wirklich gröfser als der erste ist. Zur Unterscheidung der beiden genannten Zonen bietet sich nur ein einziges und zwar keineswegs sicheres Merkmal. Die 110, $\bar{1}10$ bezeichneten Flächen sind in der Regel gleich ausgebildet, während von den beiden anderen $0\bar{1}1$, $0\bar{1}\bar{1}$, wie aus Fig. 73 erhellt, $0\bar{1}1$ viel gröfser als

$0\bar{1}1$ ist. Es wurde angenommen, dafs die beiden gleich ausgebildeten Flächen der Zone [001] und die beiden ungleich ausgebildeten Flächen der Zone [100] angehören.

Die Polarisationsebene wird nicht verändert, wenn das Licht durch die Flächen 001, $00\bar{1}$ und durch die Flächen 100, $\bar{1}00$ in der Richtung [010] fällt.

Farbe : orangeroth.

Die Kleinheit der Krystalle und die Schwierigkeit, ihrer hemiëdrischen Form halber, sie zu fassen, hat die Auffindung der Spaltungsflächen verhindert."

Goldsalz. — Goldgelbe schwerlösliche Nadeln, welche sich aus siedendem Wasser ohne Zersetzung umkrystalliren lassen.

I. 0,6825 Grm. Goldsalz gaben 0,3285 Grm. Kohlensäure und 0,1788 Grm. Wasser.

II. 0,6968 Grm. Goldsalz gaben nach dem Glühen 0,3160 Grm. Gold. Der Goldrückstand hielt mit grofser Hartnäckigkeit eine kleine Menge Kohle (?) zurück, welche erst durch Auflösen in Königswasser, Filtriren und Eindampfen zu entfernen war.

Diese Analysen führen zu der Formel :

$$C_{10}H_{26}PNAu_2Cl_8 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)H_2N\end{matrix}\right]''Cl_2, 2\,AuCl_3.$$

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{10}	120	13,81	14,16	—
H_{26}	26	2,99	3,14	—
P	31	3,57	—	—
N	14	1,61	—	—
Au_2	394	45,34	—	45,38
Cl_8	284	32,68	—	—
	869	100,00.		

Dijodid. — Es war aus dem Platinsalz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Zersetzung des gebildeten Dichlorids

mit Silberoxyd und Sättigung der befreiten Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt worden. Weifse nadelförmige Krystalle, aufserordentlich löslich in Wasser, aber keineswegs zerfliefslich, auch in Weingeist leichtlöslich, schwerlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether krystallinisch gefällt. Kalilauge scheidet das Jodid aus wässeriger Lösung in Gestalt ölartiger Tropfen aus, welche allmälig mit krystallinischer Structur erstarren.

Da die Untersuchung der Phosphammoniumverbindungen nicht füglich ohne eine Stickstoffbestimmung zu Ende geführt werden konnte, so wurde der Stickstoff in dem Jodid ermittelt.

I. 0,6663 Grm. Dijodid, im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3335 Grm. Platinsalmiak.

II. 0,4680 Grm. Dijodid gaben 0,4891 Grm. Jodsilber.

Der Formel

$$C_{10}H_{26}PNJ_2 = \left[(C_2H_4)'' \begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)H_2N\end{matrix}\right]'' J_2$$

entspricht :

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{10}	120	26,97	—	—
H_{26}	26	5,84	—	—
P	31	6,97	—	—
N	14	3,14	3,14	—
J_2	254	57,08	—	56,48
	445	100,00.		

Die caustische Base, welche diesem Jodid entspricht, läfst sich ohne Schwierigkeit mittelst Silberoxyd erhalten; sie zeigt beträchtliche Stabilität und kann auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung von Oeltropfen eingedampft werden. Auch aus dieser Base hätte sich durch die Einwirkung der Wärme ein flüchtiges Phosphamin

$$\left.\begin{array}{l}(C_2H_4)'' \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2\end{array}\right\} PN$$

bilden können, welches sich durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in das oben erwähnte Jodid hätte zurückführen lassen müssen. Allein auch hier, genau wie bei der durch Verschmelzung des Triäthylphosphins mit dem Ammoniak entstandenen Base, bewirkte Destillation die Zerstörung der Verbindung. Das Verhalten dieser Körper unter dem Einflusse der Wärme ist characteristisch und das Studium derselben wird ohne Zweifel nicht wenig zur sichereren Erkenntnifs der Constitution dieser Körperklasse beitragen. Ich werde in einem späteren Abschnitte dieser Arbeit Gelegenheit finden, zu dieser Frage zurückzukehren.

Das Methylamin und das Aethylamin sind primäre Monamine; ich habe schliefslich das bromo-äthylirte Bromid der Einwirkung einer secundären Base, des Diäthylamins, und endlich einiger tertiären Basen, des Trimethylamins und Triäthylamins unterworfen.

Einwirkung der Diäthylamins auf das Bromo-äthyl-Triäthylphosphoniumbromid.

Aethylen-pentäthylphosphammoniumverbindungen.

Die Reaction verläuft wie bei dem Aethylamin; das Reactionsproduct, auf geeignete Weise behandelt, liefert ein schönes, in rectangulären Tafeln krystallisirendes Platinsalz.

I. 0,4900 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1557 Grm. Platin.

II. 0,6280 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise analysirt, gaben 0,1990 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{12}H_{30}PNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3HN\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2:$$

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
1 Aeq.	Phosphammonium	219,0	34,79	—	—
2 „	Platin	197,4	31,37	31,77	31,68
6 „	Chlor	213,0	33,84	—	—
1 Aeq.	Platinsalz	629,4	100,00.		

Einwirkung des Trimethylamins auf das Bromo-äthyl-Triäthylphosphoniumbromid.

Aethylen-Trimethyl-Triäthylphosphammoniumverbindungen.

Hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften verweise ich auf die vorhergehenden Paragraphen. Es braucht hier nur die Analyse eines in schönen Nadeln krystallisirten Platinsalzes erwähnt zu werden.

I. 0,4758 Grm. Platinsalz gaben 0,3715 Grm. Kohlensäure und 0,1907 Grm. Wasser.

II. 0,7485 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geschmolzen u. s. w., gaben 0,2415 Grm. Platin und 1,0580 Grm. Chlorsilber.

Die Formel

$$C_{11}H_{28}PNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(CH_3)_3N\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

verlangt:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{11}	132	21,45	21,29	—
H_{28}	28	4,55	4,45	—
P	31	5,04	—	—
N	14	2,27	—	—
Pt_2	197,4	32,08	—	32,26
Cl_6	213	34,61	—	34,96
	615,4	100,00.		

Das Studium dieser Verbindung hat mich zur Anstellung eines Versuches geführt, dessen hier kurz gedacht werde. Die Einwirkung des Trimethylamins auf das Aethylendibromid veranlafst die Bildung eines schön krystallisirten Salzes, des Bromo-äthyl-Trimethylammoniumbromids, welches ich bereits in den „Proceedings of the Royal Society" flüchtig beschrieben habe*). Ich war begierig zu erfahren, ob das Dibromid, welches sich durch die Vereinigung des *Trimethylamins* mit dem Bromo-äthyl*triäthylphosphonium*bromid bildet, auch durch die Einwirkung des *Triäthylphosphins* auf das Bromo-äthyl-*trimethylammonium*bromid erhalten werden könne :

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (CH_3)_3N = [(C_2H_4Br)(CH_3)_3N]Br + (C_2H_5)_3P = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P \\ (CH_3)_3N\end{matrix}\right]''Br_2.$$

Das Bromid des bromo-äthylirten Trimethylammoniums wird in der That von dem Triäthylphosphin lebhaft angegriffen, allein die Zersetzung ist anders, als ich erwartet hatte. Ich beabsichtige in einer anderen Abhandlung auf die Producte dieser Reaction zurückzukommen.

Ehe ich die Geschichte der Phosphammoniumverbindungen verlasse, will ich noch eines eigenthümlichen Verhaltens des bromo-äthylirten Bromids gedenken. Als ich diese Verbindung statt mit Trimethylamin mit Triäthylamin behandelte, in der Erwartung, eine Wiederholung der so oft beobachteten Erscheinungen wahrzunehmen, fand ich zu meinem Erstaunen, dafs diese Substanzen, trotz lebhafter Einwirkung auf einander, die von der Theorie in Aussicht gestellte Phosphammoniumverbindung nicht erzeugen. Wiederholte und mit besonderer Sorgfalt angestellte Versuche führten stets zu demselben Ergebnifs. Verdampft man das alkoholische Product der Reaction und behandelt die concentrirte Flüssigkeit mit Silberoxyd, so bleibt

*) Vol. IX, p. 293.

selbst nach Entfernung einer beträchtlichen Menge in Freiheit gesetzten Aethylamins eine stark alkalische Lösung, welche, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, die schönen Octaëder des oxäthylirten Triäthylphosphoniumplatinsalzes lieferte. Analyse IV, welche ich bei der Beschreibung des oxäthylirten Salzes angeführt habe, ist mit dem durch die Einwirkung des Triäthylamins auf das bromoäthylirte Bromid erhaltenen Salze angestellt :

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (C_2H_5)_3N + H_2O = [(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Br + [(C_2H_5)_3HN]Br.$$

Diese Gleichung zieht ein Wassermolecul in den Kreis der Reaction, welches in dem Versuche offenbar von dem unvollständig entwässerten Alkohol geliefert worden war. Im wasserfreien Zustande wirken bromo-äthylirtes Bromid und Triäthylamin selbst bei 100° kaum auf einander ein; bei 120 bis 130° erfolgt eine Reaction, unter deren, bis jetzt nicht vollständig untersuchten Producten ich gleichfalls vergeblich nach einer phosphammoniumartigen Verbindung gespäht habe. Es läfst sich kaum bezweifeln, dafs sich unter diesen Bedingungen das Bromid des Vinyl-Triäthylphosphoniums bildet :

$$[C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + (C_2H_5)_3N = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br + [(C_2H_5)_3HN]Br.$$

Experimental ist die Frage bis jetzt unentschieden.

Die Eleganz und Präcision, mit welcher das bromo-äthylirte Bromid die Elemente des Ammoniaks und der Monamine fixirt, mufste mir den Gedanken erwecken, das Verhalten dieser Verbindung unter dem Einflusse der Diamine und Triamine zu untersuchen. Die in dieser Richtung gewonnenen Resultate finden in dieser Abhandlung keinen Raum. Hier genüge die Bemerkung, dafs die Polyamine das Bromid mit der äufsersten Heftigkeit angreifen und die Bildung einer

unübersehbaren Reihe vielatomiger Basen höherer Ordnung vermitteln, deren Constitution, obwohl oft äufserst complicirt, sich dennoch in den meisten Fällen aus der in einfacheren Reactionsformen geschöpften Erfahrung im Voraus bestimmen läfst.

Phospharsonium-Verbindungen.

Es bedurfte keiner eingehenderen Untersuchung dieser Klasse von Basen. Ich habe mich in der That begnügt, die Existenz der Phospharsoniumgruppe durch einige characteristische Zahlen festzustellen.

Einwirkung des Triäthylarsins auf das Bromo-Aethyl-Triäthylphosphoniumbromid.

Bei der Digestion der beiden Substanzen in geschlossenen Röhren beobachtet man die gewöhnlichen Erscheinungen. Die gebildete Salzmasse liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd *in der Kälte* eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Dihydrat des Aethylen-Hexäthylphospharsoniums :

$$C_{14}H_{36}PAsO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6PAs]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

enthält. Man sieht, dafs die Arsenbase dem bromo-äthylirten Bromid gegenüber das Verhalten des Triäthylphosphins nachahmt. Beide Substanzen vereinigen sich ganz einfach zu dem Dibromid des Phospharsoniums.

Die alkalische Lösung des Phospharsoniumhydrats zeigt die characteristischen Eigenschaften dieser Gruppe von Basen; es darf daher auf die ausführlichere Beschreibung der Diphosphonium- und Phosphammoniumhydrate verwiesen werden. Auch die Salzverbindungen gleichen den Diphosphoniumsalzen. Das Dichlorid und Dijodid wurden in schönen Krystallnadeln erhalten, mit entschiedener Neigung, wohlausgeprägte Doppel-

salze zu bilden. Ich habe die Doppelverbindungen des Dichlorids mit Chlorzinn, Bromzink, Goldchlorid und endlich Platinchlorid dargestellt. Die Analyse der letzteren stellt die Zusammensetzung der Gruppe fest.

Platinsalz. — Das Product der Einwirkung des Triäthylarsins auf das bromo-äthylirte Bromid wurde *in der Kälte* mit Silberoxyd behandelt, und die gebildete alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid gefällt. Es entstand ein blafsgelber, scheinbar amorpher Niederschlag von entschieden diphosphonischem Aussehen, fast unlöslich in Wasser, aber löslich in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die chlorwasserstoffsaure Lösung liefert beim Erkalten schöne orangerothe Prismen, welche mit den Krystallen der entsprechenden Diphosphonium-Platinverbindung viele Aehnlichkeit haben.

I. 0,4668 Grm. Platinsalz gaben 0,3914 Grm. Kohlensäure und 0,2003 Grm. Wasser.

II. 0,4585 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geglüht, gaben 0,5460 Grm. Chlorsilber. Das ausgeschiedene Platin war mit Arsen verunreinigt.

Diese Zahlen bestimmen die Formel :

$$C_{14}H_{34}PAsPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P \\ (C_2H_5)_3As\end{Bmatrix}\right]''Cl_2,\ 2\ PtCl_2.$$

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	168	23,38	22,87	—
H_{34}	34	4,73	4,77	—
P	31	4,32	—	—
As	75	10,44	—	—
Pt_2	197,4	27,48	—	—
Cl_6	213	29,65	—	29,46
	718,4	100,00.		

Q. Sella hat die Krystalle des Phospharsonium-Platinsalzes gemessen. Folgendes sind seine Ergebnisse :

„Triclines" System:

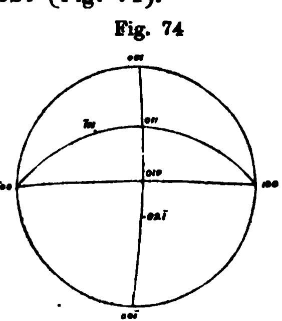
100, 010 = 81° 52′; 100, 001 = 88° 14′;
010, 001 = 89° 9′; 100, $\bar{1}$11 = 120° 18′;
010, $\bar{1}$11 = 64° 4′.

Beobachtete Formen:

100, 001, 010, 011, $\bar{1}$11, 02$\bar{1}$ (Fig. 74).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
100, 010	=	81° 52′	81° 52′
100, 001	=	88 14	88 14
100, 011	=	83 48	83 52
100, 02$\bar{1}$	=	84 14	—
100, $\bar{1}$11	=	120 18	120 18
010, 001	=	89 9	89 9
010, 011	=	53 3	—
010, 02$\bar{1}$	=	34 25	34 28
010, $\bar{1}$11	=	64 4	63 58
001, 011	=	36 6	—
001, 02$\bar{1}$	=	123 34	123 38
001, $\bar{1}$11	=	46 54	46 37
011, 02$\bar{1}$	=	87 29	—
011, $\bar{1}$11	=	36 30	—
02$\bar{1}$, $\bar{1}$11	=	91 15	—

Fig. 74



Nach Naumann:

$a : b : c = 0{,}8533 : 1{,}1689 : 1$; $\alpha = 81° 53'$; $\beta = 88° 20'$; $\gamma = 90° 36$.

Beobachtete Formen:

∞ $\bar{P}$ ∞; ∞ $\check{P}$ ∞; 0 P; $\check{P}'$∞; 2 $\check{P}$,∞; P′.

Nach Weifs:

$a : b : c = 1 : 1{,}1689 : 0{,}8533$; $aob = 98° 7'$; $boc = 90° 36'$; $coa = 91° 40'$.

Beobachtete Formen:

$a : \infty b : \infty c$; $\infty a : b : \infty c$; $\infty a : \infty b : c$; $\infty a : b : c$; $-a : b : c$; $\infty a : b : -2c$.

Nach Levy:

MT = 98° 8′; TP = 91° 46′; PM = 90° 51′.

H : F : D = 0,8533 : 1,1689 : 1.

Beobachtete Formen :

M, T, P, d', e', $c^{\frac{1}{2}}$.

Beobachtete Combinationen :

100, 010, 001 (Fig. 75).

100, 010, 001 ; $\bar{1}11$ (Fig. 76).

100, 010, 001 ; $\bar{1}11$, $02\bar{1}$.

100, 010, 001 ; $\bar{1}11$, $02\bar{1}$, 011 (Fig. 77).

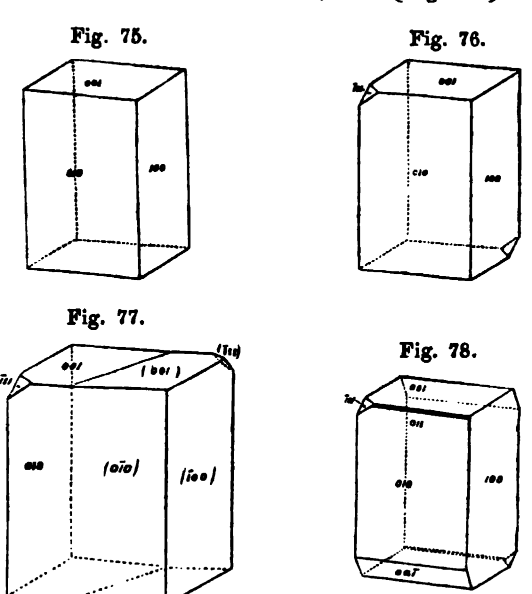


Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

Scharf und leicht spaltbar nach 100 und 001. Die Spaltung erfolgt mitunter während des Messens, offenbar durch die strahlende Wärme des Gesichts veranlafst, welches man, der Kleinheit der Krystalle halber, sehr nahe bringen mufs.

Zwillingskrystalle mit der Zwillingsaxe [001] (Fig. 78). Die Messung gestattete festzustellen, dafs die Zwillingsaxe in der That der Kante [001] parallel und nicht perpendiculär auf eine der Flächen des Krystalls ist“.

Die Phospharsoniumverbindungen, und besonders das Hydrat der Reihe, sind viel weniger stabil, als die entsprechenden Glieder der Diphosphoniumgruppe.

Wird das Product der Einwirkung des Triäthylarsins auf das bromo-äthylirte Monophosphonium mit Silberoxyd *zum Sieden* erhitzt, so erhält man keine Spur der Phospharsoniumverbindung. Die caustische Lösung, welche sich bildet, liefert beim Sättigen mit Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Platinchlorid die ziemlich löslichen Octaëder des oxäthylirten Triäthylphosphoniumsalzes. Das Wesen dieser Umbildung erkennt man leicht, wenn die Lösung des Phospharsoniumhydrats *in der Kälte* von dem überschüssigen Silberoxyd abfiltrirt und alsdann zum Sieden erhitzt wird. Die klare Lösung trübt sich alsbald unter Ausscheidung von Triäthylarsin, welches sich überdiefs durch seinen schauderhaften Geruch zu erkennen giebt; die Lösung enthält nunmehr das Hydrat des oxäthylirten Triäthylphosphoniums :

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''(C_2H_5)_6PAs\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 = (C_2H_5)_3As + \left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]\\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Kocht man die Lösung des Dibromids mit überschüssigem Silberoxyd, so bekleiden sich die Wände des Gefäfses mit einem schönen Silberspiegel, in Folge theilweiser Oxydation des in Freiheit gesetzten Triäthylarsins.

Noch mögen hier einige Versuche zur Darstellung einer zweiatomigen Verbindung, welche gleichzeitig Phosphor und Antimon enthielte, kurz angeführt werden. Ich dachte diesen Körper, das Dibromid eines Phosphostiboniums, durch die Einwirkung des Triäthylstibins auf das so oft genannte bromo-äthylirte Bromid zu erhalten. Beide Körper wirken auf einander ein, allein erst nach lange fortgesetzter Digestion, oder bei ziemlich hoher Temperatur. Das Reactionsproduct ist

complicirt und liefert nur kleine Mengen eines schwerlöslichen Platinsalzes von zweiatomigem Ansehen. Ich habe wiederholt die Bedingungen der Reaction verändert und die Producte in der Form von Platinsalzen analysirt; diese Bestimmungen verdienen aber kaum der Erwähnung, da sie die Verschlingungen der Reaction unentwirrt gelassen haben.

Einige Versuche über das Verhalten des Aethylendibromids gegen das Triäthylarsin sind erfolgreicher gewesen. Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Substanzen war von Herrn W. Valentin, dem ich für werthvolle Beihülfe bei den Ausgangsversuchen der Arbeit über die Phosphorbasen verbunden bin, zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt worden. Verhältnisse hinderten Herrn Valentin an der Ausführung seines Planes und ich mufs daher die Verantwortlichkeit für die folgenden Angaben selbst übernehmen. Die bei der Untersuchung der Arsenkörper erhaltenen Resultate stehen keineswegs mit dem Studium der Phosphorbasen in absolutem Zusammenhange; gleichwohl möge es mir erlaubt sein, meine Erfahrungen hinsichtlich der Arsenverbindungen mit den Beobachtungen über die entsprechenden Reactionen in der Phosphorreihe zusammenzustellen.

Monarsonium-Verbindungen.

Einwirkung des Aethylen-Dibromids auf das Triäthylarsin.

Die bei der Erforschung der Phosphorbasen gesammelte Erfahrung setzte mich in den Stand, die Natur dieser Reaction durch eine verhältnifsmäfsig geringe Anzahl von Platinbestimmungen festzustellen.

Bromo-äthyl-Triäthylarsoniumbromid. — Um so weit als möglich die Bildung des zweiten Productes zu vermeiden, wurde eine Mischung von Triäthylarsin mit einem grofsen

Ueberschusse von Aethylendibromid in geschlossener Röhre bei einer 50⁰ nicht übersteigenden Temperatur digerirt. Trotz der niedrigen Temperatur enthielt die Röhre stets comprimirtes Gas. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt, um das lösliche Bromid von dem nicht angegriffenen Bromäthylen zu trennen. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung blieb ein schönes Bromid zurück, welches, nur wenig löslich in kaltem und reichlich löslich in siedendem Alkohol, sich leicht aus absolutem und selbst aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiren liefs. In Wasser löst sich diese Verbindung aufserordentlich leicht, wefshalb man sie kaum aus wässeriger Lösung umkrystallisiren kann.

Die Analyse zeigte, wie sich erwarten liefs, dafs dieser Körper dem bromo-äthylirten Triäthylphosphoniumsalze entspricht.

Er enthält :

$$C_8H_{19}AsBr_2 = [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br.$$

Das Bromid des Bromo-äthyl-Triäthylarsoniums, dessen Zusammensetzung hinlänglich durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes (siehe weiter unten) festgestellt ist, läfst sich in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Ihre Form, das Rhombendodecaëder, ist dieselbe, welche man bei der analogen Phosphorverbindung beobachtet, der die Krystalle auch in ihrem allgemeinen Habitus gleichen. Q. Sella hat bei der Messung folgende Resultate erhalten.

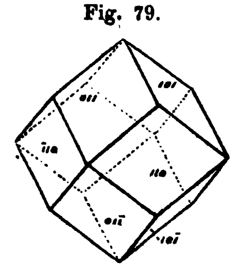
„Monometrisches System :

Beobachtete Form :

110 (Fig. 79).

Winkel		Berechnet	Beobachtet
110, $\bar{1}$10	=	90⁰ 0′	90⁰ 3′
110, 101	=	60 0	60 0
110, 01$\bar{1}$	=	60 0	60 8.

Fig. 79.



Ohne Wirkung auf polarisirtes Licht“.

Platinsalz. — Das Chlorid, welches sich leicht aus dem vorhergehenden Salze durch Behandlung mit Silberchlorid darstellen läfst, liefert mit Platinchlorid prachtvolle Nadeln eines Doppelsalzes, welches sich in kaltem und selbst in siedendem Wasser nur schwierig löst.

I. 0,9695 Grm. Salz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2040 Grm. Platin.

II. 1,2175 Grm. Salz von einer neuen Bereitung, auf dieselbe Weise analysirt, gaben 0,2545 Grm. Platin.

III. 1,2815 Grm. Salz, von der vorigen Bereitung, gaben 0,2715 Grm. Platin.

Die Formel

$$C_8H_{19}BrAsPtCl_3 = [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Cl,\ PtCl_2$$

verlangt folgende Werthe :

Theorie				Versuch		
				I.	II.	III.
1 Aeq. Arsonium	270,0	56,82		—	—	—
1 „ Platin	98,7	20,77		21,04	20,90	21,18
3 „ Chlor	106,5	22,41		—	—	—
1 Aeq. Platinsalz	475,2	100,00.				

Vinyl-Triäthylarsoniumverbindungen.

Das bromo-äthylirte Triäthylarsoniumbromid verliert, wie die entsprechende Phosphorverbindung, sein latentes Brom durch Behandlung mit Silberoxyd. Wird die Lösung des Bromids mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silber gefällt, so scheidet sich die eine Hälfte des Broms als Bromsilber aus; das klare Filtrat mit Ammoniak übersättigt liefert die zweite Hälfte des Broms in derselben Form. Die Reaction unterscheidet sich gleichwohl von der in der Phosphorreihe beobachteten. Das Bromid des bromo-äthylirten Phosphoniums, wie bereits in einem früheren Abschnitte dieser Untersuchung hervorgehoben worden ist, verwandelt sich fast ausschliefslich in die zugehörige oxäthylirte, und nur

ganz ausnahmsweise in eine vinylirte Verbindung. Das entsprechende Arsoniumbromid liefert fast immer ein Vinylsalz, während die Bildung einer Oxäthylverbindung nur unter ganz besonderen Bedingungen und zwar so selten stattfindet, dafs man die Existenz dieses Gliedes in der Reihe wohl bezweifeln könnte.

Behandelt man das Bromid des bromo-äthylirten Arsoniums mit einem Ueberschusse von Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, deren Natur durch die Analyse des zugehörigen Platinsalzes festgestellt wurde. In Chlorid verwandelt und mit Platinchlorid gefällt, lieferte diese Flüssigkeit schöne, ziemlich leichtlösliche Octaëder.

I. 0,6312 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1570 Grm. Platin.

II. 0,6338 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise analysirt, gaben 0,1571 Grm. Platin.

III. 0,4345 Grm. Platinsalz gaben 0,1093 Grm. Platin.

IV. 0,4135 Grm. Platinsalz gaben 0,1025 Grm. Platin und 0,4525 Grm. Chlorsilber.

V. 0,3370 Grm. Platinsalz gaben 0,0843 Grm. Platin.

Diesen Zahlen entsprechen die Procente des Vinyl-Triäthylarsoniumsalzes. Die Formel

$$C_8H_{18}AsPtCl_3 = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]Cl, PtCl_2$$

fordert :

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
1 Aeq. Arsonium	189,0	47,94	—	—	—	—	—
1 „ Platin	98,7	25,05	24,87	24,79	25,15	24,78	25,02
3 „ Chlor	106,5	27,01	—	—	—	27,07	—
1 Aeq. Platinsalz	394,2	100,00.					

Analyse I und II beziehen sich auf dieselbe Darstellung, Analyse III auf eine neue Bereitung, Analyse IV wurde mit einem Salze ausgeführt, welches nach Abscheidung des Schwefelplatins in den vorhergehenden Analysen aus dem

rückständigen Chlorid gefällt worden war. In den drei ersten Versuchen war die bromo-äthylirte Verbindung mit Silberoxyd erwärmt worden; bei Bereitung des Salzes V hatte man die Digestion in der Kälte vorgenommen.

Goldsalz. — Das in der Analyse der Platinsalze erhaltene Chlorid liefert mit Goldchlorid einen gelben schwerlöslichen, schwach krystallinischen Niederschlag.

0,5574 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2095 Grm. = 37,58 pC. Gold.

Die Formel

$$C_8H_{18}AsAuCl_4 = [(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]Cl,\ AuCl_3$$

verlangt 37,31 pC. Gold.

Aus den angeführten Zahlen erhellt, dafs die Umbildung des bromo-äthylirten Arsoniumbromids nach der Gleichung

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]\\H\end{matrix}\right\}O$$

stattfindet. Der Gedanke lag nahe, die Vinylverbindung als secundäres Reactionsproduct zu betrachten, hervorgegangen aus der Zersetzung einer oxäthylirten Verbindung von geringer Beständigkeit:

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3As]\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Es war in der Hoffnung, diese Zersetzung zu vermeiden, dafs ich die Behandlung mit Silberoxyd im Versuche V (siehe die Analyse des Platinsalzes) in der Kälte vornahm; der Erfolg zeigte indessen, dafs sich auch unter diesen Verhältnissen die Vinylverbindung erzeugt hatte.

Das oxäthylirte Arsoniumsalz scheint jedoch ebenfalls zu existiren. Unter Bedingungen, die leider zur Zeit nicht hinreichend scharf beobachtet wurden, lieferte die Einwirkung des Silberoxyds auf das Bromid des bromo-äthylirten Triäthylarsoniums ein octaëdrisches Platinsalz, dessen Platinprocente der oxäthylirten Verbindung entsprachen.

I. 0,6103 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1448 Grm. = 23,72 pC. Platin.

II. 0,3439 Grm. Platinsalz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0825 Grm. = 23,98 pC. Platin.

Die Formel

$$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3As]Cl, PtCl_2$$

verlangt 23,94 pC. Platin. Ich war nicht im Stande, dieses Salz wieder zu erhalten.

Diarsonium - Verbindungen.

Aethylen-Hexäthyldiarsoniumbromid. — Das Bromid oder Chlorid des bromo-äthylirten Arsoniums wird von dem Triäthylarsin nur langsam angegriffen. Zweitägige Digestion im Wasserbade hatte nur geringen Eindruck gemacht; bei 150° war die Reaction in zwei Stunden vollendet. Die Erscheinungen verliefen genau in der Reihenfolge, wie sie in der Phosphorreihe beobachtet worden waren.

Das Dibromid

$$C_{14}H_{34}As_2Br_2 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3As\\(C_2H_5)_3As\end{matrix}\right]''Br_2$$

lieferte, entbromt, die stark alkalische Flüssigkeit :

$$C_{14}H_{36}AsO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6As_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Mit Säuren behandelt geht diese Base in eine Reihe wohlkrystallisirter Salze über, unter denen das Dijodid besonderer Erwähnung verdient; es steht an Schönheit der entsprechenden Diphosphoniumverbindung nicht nach. Ich habe die Zusammensetzung der Reihe durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes festgestellt.

Platinsalz. — Blafsgelber, krystallinischer Niederschlag, der Diphosphoniumverbindung sehr ähnlich, schwerlöslich in Wasser, löslich in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure und daraus beim Abkühlen krystallisirend.

I. 0,8610 Grm. Platinsalz (direct gefällt), mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,2220 Grm. Platin.

II. 0,4885 Grm. Platinsalz (aus Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirt) gaben 0,1265 Grm. Platin.

Der Formel

$$C_{14}H_{34}As_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)'' \begin{Bmatrix} (C_2H_5)_3As \\ (C_2H_5)_3As \end{Bmatrix}\right]'' Cl_2,\ 2\ PtCl_2$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
1 Aeq. Diarsonium	352,0	46,17	—	—
2 „ Platin	197,4	25,89	25,78	25,89
6 „ Chlor	213,0	27,94	—	—
1 Aeq. Platinsalz	762,4	100,00.		

Goldsalz. — Das Dichlorid, welches bei der Abscheidung des Platins in den beiden vorhergehenden Analysen erhalten worden war, lieferte auf Zusatz von Goldchlorid eine gelbe, schwachkrystallinische Fällung. Aus siedender Chlorwasserstoffsäure schieden sich goldglänzende Blättchen ab.

0,5859 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gaben 0,2220 Grm. Gold.

Die Formel

$$C_{14}H_{34}As_2Au_2Cl_8 = \left[(C_2H_4)'' \begin{Bmatrix} (C_2H_5)_3As \\ (C_2H_5)_3As \end{Bmatrix}\right]'' Cl_2,\ 2\ AuCl_3$$

verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Diarsonium	352	34,18	—
2 „ Gold	394	38,25	37,89
8 „ Chlor	284	27,57	—
1 Aeq. Goldsalz	1030	100,00.	

Arsammonium - Verbindungen.

Das Bromid des Bromo-Aethyl-Triäthylarsoniums fixirt, wie zu erwarten stand, das Ammoniak und die Monamine.

Es entsteht eine Gruppe von Verbindungen, welche an Zahl und Mannichfaltigkeit den entsprechenden Gliedern der Phosphammoniumreihe nicht nachsteht. Ich habe mich begnügt, die Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromid zu studiren.

Aethylen - Triäthylarsammoniumbromid. — Die Reaction vollendet sich in zwei Stunden bei 100°. Das Product enthält das Bromid

$$C_8H_{22}AsNBr_2 = \left[(C_2H_4)'' \begin{matrix} (C_2H_5)_3As \\ H_3N \end{matrix} \right]'' Br_2,$$

und verwandelt sich durch Behandlung mit Silberoxyd in die caustische Base

$$C_8H_{24}AsNO_2 = \left. \begin{matrix} [(C_2H_4)''(C_2H_5)_3H_3AsN]'' \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2,$$

deren Zusammensetzung gleichfalls durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes festgestellt wurde.

Platinsalz. — Nadelförmiger Niederschlag, schwerlöslich in siedendem Wasser, löslich in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure, aus der sich beim Erkalten wohlausgebildete Krystalle absetzen.

0,4650 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1475 Grm. Platin.

Der Formel

$$C_8H_{22}AsNPt_2Cl_6 = \left[(C_2H_4)'' \begin{matrix} (C_2H_5)_3As \\ H_3N \end{matrix} \right]'' Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

entsprechen :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Arsammonium	207,0	33,53	—
2 „	Platin	197,4	31,97	31,72
6 „	Chlor	213,0	34,50	—
1 Aeq.	Platinsalz	617,4	100,00.	

Goldsalz. — Gelbe Verbindung aus dem bei der Platinbestimmung erhaltenen Chlorid durch Goldchlorid gefällt, aus siedender Chlorwasserstoffsäure beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen krystallisirend.

0,3505 Grm. Goldsalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., gaben 0,1550 Grm. Gold.

Die Formel

$$C_8H_{22}AsNAu_2Cl_8 = \left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3As \\ H_3N\end{matrix}\right]''Cl_2,\ 2\ AuCl_3$$

verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Arsammonium	207	23,39	—
2 „ Gold	394	44,52	44,22
8 „ Chlor	284	32,09	—
1 Aeq. Goldsalz	885	100,00.	

Bei Anstellung der Versuche über die Abkömmlinge der Arsenbasen habe ich mich der eifrigen Mitwirkung meines Neffen, des Herrn Dr. P. W. Hofmann, zu erfreuen gehabt, wofür ich demselben zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Die in der Aethylenreihe ausgeführten Versuche bezeichnen in hinreichender Schärfe den allgemeinen Character der zweiatomigen Basen und ihre Beziehung zu den einatomigen. Ich habe bei diesen Versuchen mit Vorliebe in der Aethylenreihe gearbeitet, da die Zugänglichkeit des Materials und die leichte Handhabung desselben die Entwirrung der oft verwickelten Reactionen wesentlich erleichterte. Es läfst sich nicht bezweifeln, dafs sich die in der Aethylenreihe beobachteten Erscheinungen in anderen homologen Reihen ebenfalls wiederfinden lassen werden. Allein nachdem sich aus den in den vorstehenden Paragraphen mitgetheilten Versuchen eine allgemeine Ansicht über die Natur dieser Körpergruppe entwickelt hatte, war es kaum mehr nöthig, bereits Festgestelltes durch fernere Versuche, die sich mehr oder weniger auf Wiederholung hätten beschränken müssen, weiter zu bestätigen. Gleichwohl habe

ich in einzelnen Fällen andere Reihen mit in den Kreis meiner Beobachtungen gezogen. Einige der fragmentarischen Erfahrungen, die ich in dieser Richtung gewonnen habe, mögen hier kurze Erwähnung finden.

Methylengruppe.

Anderen Ortes *) habe ich bereits eines Versuches gedacht, welcher in der Hoffnung angestellt worden war, das Jodoform in Jodkohlenstoff überzuführen, der aber nur das von Butlerow vor nicht langer Zeit entdeckte Methylendijodid geliefert hat. Da mir von diesen Versuchen her noch eine beträchtliche Menge dieser interessanten Verbindung zu Gebote stand, so nahm ich Gelegenheit, ihr Verhalten gegen das Triäthylphosphin und gegen die Ammoniake im Allgemeinen näher zu prüfen.

Die methylenirten Abkömmlinge der Phosphorbase lehnen sich enge an eine andere Gruppe von Verbindungen an, denen ich einen besonderen Abschnitt dieser Untersuchung zu widmen gedenke. Hier genüge die Bemerkung, dafs ich verschiedene Körper der Methylenreihe dargestellt habe. Die Glieder derselben zeigen verschiedene Eigenthümlichkeiten, welche sie in bezeichnender Weise von den entsprechenden Aethylenverbindungen unterscheiden.

Propylen- und Amylengruppe.

Die Versuche in der Propylen- und in der Amylenreihe wurden meist im Anfang der vorliegenden Untersuchung angestellt, zu einer Zeit, in welcher die Reaction zwischen dem Triäthylphosphin und dem Aethylendibromid noch nicht hinreichend entwirrt war. Mit der Ueberwindung der Schwierigkeiten in der Aethylenreihe hatte sich mein Interesse für

*) Ann. Chem. Pharm. CXV, 267.



die Propylen- und Amylenreihe wesentlich abgekühlt und so ist dieser Theil der Untersuchung unvollendet geblieben.

Das Triäthylphosphin wird sowohl von dem Propylendibromid, als auch von dem Amylendibromid lebhaft angegriffen, allein diese Reactionen zeigen nicht mehr die willkommene Einfachheit und Glätte, welche die Erscheinungen in der Aethylenreihe bezeichnet. Schon in der Propylenverbindung — ob man sie aus Amylalkohol oder aus Jodallyl dargestellt hat — vermifst man mit Bedauern die scharfmarkirten Characterzüge des entsprechenden Aethylenkörpers, und in der Butylen- und zumal in der Amylenreihe werden diese Züge blasser und blasser.

Bei der Einwirkung des Propylen- und des Amylendibromids auf das Triäthylphosphin scheinen sich zwei Reactionen nebeneinander zu vollenden; die gebildeten Substanzen sind einerseits directe Zersetzungsproducte, andererseits und zwar vorwiegend verdanken sie secundären Umbildungen ihren Ursprung. Die Diphosphoniumverbindungen der Propylen- und Amylenreihe sind viel weniger beständig, als die entsprechenden Glieder der Aethylengruppe, und so kommt es, dafs sich aus den Körpern der höheren Reihen, schon bei niederen Temperaturen, die Nebenproducte erzeugen, welche man aus den zweiatomigen Aethylenbasen erst bei sehr hoher Temperatur sich bilden sieht. Unter allen Umständen spalten sich von den Dibromiden des Propylens und Amylens die Elemente der Bromwasserstoffsäure ab, so dafs man, was man zu finden hofft, aus einer unerquicklichen Menge von Triäthylphosphoniumbromid heraussuchen mufs. Die gewöhnlichen Methoden reichen dann nicht mehr aus. Man sieht sich genöthigt, seine Zuflucht zur Behandlung mit Baryt zu nehmen, und die eigentliche Untersuchung beginnt erst, wenn man die frei gemachte Phosphorbase mit Aether entfernt und das Brombaryum mit Silberoxyd und Kohlensäure

beseitigt hat. Man erhält alsdann schön krystallisirte Jod- und Platinverbindungen, welche bis jetzt erst theilweise und unvollkommen analysirt worden sind.

Phenylengruppe.

Leider nichts als erfolglose Versuche! Ich hatte gehofft, in dem Triäthylphosphin eine Brücke zwischen der Phenyl- und Phenylenreihe gefunden zu haben, allein meine Hoffnungen sind unerfüllt geblieben. Das Analoge zwischen dem bromo-äthylirten Triäthylphosphonium- und dem bromophenylirten Ammoniumbromid

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$$
$$[(C_6H_4Br)\quad H_3\;N]Br$$

läfst sich nicht verkennen, und es war zu erforschen, ob das Triäthylphosphin die Salze des Bromo-phenylammoniums nach der Gleichung

$$[(C_6H_4Br)H_3N]Br + (C_2H_5)_3P = \left[(C_6H_4)''\begin{matrix}H_3N\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2$$

angreifen würde. Leider blieb eine Mischung der beiden Körper selbst bei längerem Erhitzen bis auf 160° ohne alle Veränderung. Der Erfolg gestaltete sich nicht besser, als dem Bromphenylamin die entsprechende Jodverbindung substituirt wurde. In einer Mischung von Triäthylphosphin und Jodphenylamin, welche einen Tag lang bei 160° erhalten worden war, zeigte sich beim Oeffnen der Röhre eine nicht unbeträchtliche Menge Silbersalzen zugänglichen Jodes. Die Zersetzung war aber keineswegs vollständig. Auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure schied sich ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid aus, welches durch die Analyse *) alsbald

*) 0,2634 Grm. Jodid, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,1778 Grm. = 36,48 pC. Jod.

Das Jodphenylammoniumjodid

$$[(C_6H_4J)H_3N]J$$

enthält 36,60 pC. durch salpetersaures Silber fällbares Jod.

als Jodphenylammoniumjodid erkannt wurde. In den durch Umsetzung mit der Phosphorbase gebildeten Producten vermochte ich nicht die einfachen Beziehungen zu erkennen, welche die Theorie angedeutet hatte.

Benzoylengruppe.

Schliefslich sei hier noch einiger Versuche gedacht, welche ich über das Verhalten des Triäthylphosphins zu dem Benzoylendichlorid angestellt habe. Mit letzterem Namen bezeichne ich die von Cahours entdeckte Verbindung, welche sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Bittermandelöl bildet.

Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100° wirken die beiden Verbindungen nur langsam aufeinander ein. Zwischen 120 und 130°, besonders in Gegenwart von Alkohol geht die Reaction mit Leichtigkeit von statten. Die gebildete Krystallmasse besteht, wie bei dem entsprechenden Versuche in der Propylen- und Amylenreihe, zum grofsen Theil aus dem Chlorid des Triäthylphosphoniums. Hat man durch Behandlung mit Baryt, Silberoxyd und Kohlensäure die Phosphorbase möglichst aus der Lösung der Krystalle entfernt, so bleibt eine sehr alkalische Flüssigkeit, deren Natur ich durch die Darstellung des Jodids und des Platinsalzes zu fixiren gesucht habe. Mit Jodwasserstoffsäure gesättigt liefert diese Flüssigkeit ein gut krystallisirtes Jodid, welches aber so leichtlöslich und zerfliefslich ist, dafs bei der Analyse keine constanten Zahlen erhalten wurden. Dagegen hat die ziemlich schwerlösliche Platinverbindung, welche auf Zusatz von Platinchlorid zu dem Chlorid in kleinen Blättchen niederfällt und sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren läfst, bei der Analyse in verschiedenen Darstellungen erhaltener Präparate übereinstimmende Resultate geliefert.

21 *

I. 0,5979 Grm. Platinsalz gaben 0,8166 Grm. Kohlensäure und 0,2863 Grm. Wasser.

II. 0,4580 Grm. Platinsalz gaben 0,6290 Grm. Kohlensäure und 0,2212 Grm. Wasser.

III. 0,2413 Grm. Platinsalz gaben 0,3310 Grm. Kohlensäure und 0,1160 Grm. Wasser.

IV. 0,6955 Grm. Platinsalz, mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w., gaben 0,1670 Grm. Platin.

V. 0,7594 Grm. Platinsalz, mit kohlensaurem Natrium geglüht, gaben 0,1810 Grm. Platin und 0,7895 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen führen unzweideutig zu der Formel

$$C_{13}H_{22}PPtCl_3 = [(C_2H_5)_3(C_7H_7)P]Cl, PtCl_2,$$

welche das Platinsalz eines Phosphoniums darstellt, in dem das vierte Wasserstoffäquivalent durch das Radical C_7H_7 (wahrscheinlich Benzyl, das Radical des Benzylalkohols) vertreten ist.

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{13}	156	37,66	37,25	37,46	37,41	—	—
H_{22}	22	5,31	5,32	5,36	5,34	—	—
P	31	7,49	—	—	—	—	—
Pt	98,7	23,83	—	—	—	23,87	23,83
Cl_3	106,5	25,71	—	—	—	—	25,65
	414,2	100,00.					

Die Einwirkung des Benzoylendichlorids auf das Triäthylphosphin vollendet sich mithin nach der folgenden Gleichung :

$$3\,[(C_2H_5)_3P] + C_7H_6Cl_2 + H_2O = [(C_2H_5)_3HP]Cl + [(C_2H_5)_3(C_7H_7)P]Cl + (C_2H_5)_3PO.$$

Mag sein, dafs der Entstehung der Triäthyl-Benzylphosphoniumverbindung die Bildung einer ephemeren zweiatomigen Base, welche das Radical C_7H_6 enthält :

$$2\,(C_2H_5)_3P + C_7H_6Cl_2 = \left[(C_7H_6)''\begin{Bmatrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2$$

vorhergeht, welche sich später unter dem vereinten Einflusse des Wassers und überschüssigen Triäthylphosphins zerlegt. Ich habe indessen diese Base nicht auffinden können. Ueberdiefs verlieren die Abweichungen in dem Verhalten der Aethylen- und Benzoylenverbindungen alles Auffallende, wenn man bedenkt, dafs diese Körper keineswegs analog sind, insofern das Benzoylendichlorid in der Benzylgruppe die zweiatomigen Abkömmmlinge des Aethylaldehyds repräsentirt.

Die Analyse des Triäthylbenzylphosphoniumplatinsalzes beschliefst den experimentalen Theil dieses Abschnittes meiner Untersuchungen. Die folgende Tabelle giebt einen Ueberblick der in Abhandlung II und III beschriebenen Verbindungen.

Einatomige Verbindungen.

Phosphorgruppe.

Monophosphoniumsalze.

Aethylreihe.

Teträthylphosphoniumsalz . . .	$[(C_2H_5)_4P]Br$.
Bromo-äthyl-Triäthylphosphoniumsalz	$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$.
Chloro-äthyl-Triäthylphosphoniumsalz	$[(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Cl$.
Oxäthyl-Triäthylphosphoniumsalz	$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br$.
Vinyl-Triäthylphosphoniumsalz .	$[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br$.

Aethyl-Methylreihe.

Aethyl-Trimethylphosphoniumsalz	$[(C_2H_5)(CH_3)_3P]Br$.
Bromo-äthyl-Trimethylphosphoniumsalz	$[(C_2H_4Br)(CH_3)_3P]Br$.
Oxäthyl-Trimethylphosphoniumsalz	$[(C_2H_4HO)(CH_3)_3P]Br$.

Aethyl-Benzylreihe.

Triäthyl-Benzylphosphoniumsalz .	$[(C_2H_5)_3(C_7H_7)P]Cl$.

Arsengruppe.

Monarsoniumsalze.

Aethylreihe.

Teträthylarsoniumsalz	$[(C_2H_5)_4As]Br.$
Bromo-äthyl-Triäthylarsoniumsalz	$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br.$
Vinyl-Triäthylarsoniumsalz . . .	$[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]Br.$

Zweiatomige Verbindungen.

Phosphorgruppe.

Diphosphoniumsalze.

Aethylen-Hexäthyldiphosphoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Trimethyl-Triäthyldiphosphoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C\ H_3)_3P\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Hexmethyldiphosphoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C\ H_3)_3P\\(C\ H_3)_3P\end{matrix}\right]''Br_2.$

Arsengruppe.

Diarsoniumsalze.

Aethylen-Hexäthyldiarsoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3As\\(C_2H_5)_3As\end{matrix}\right]''Br_2.$

Phosphor-Stickstoffgruppe.

Phosphammoniumsalze.

Aethylen-Triäthylphosphammoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\H_3\ \ N\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Methyl-Triäthylphosphammoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(CH_3)H_2N\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Teträthylphosphammoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)H_2N\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Pentäthylphosphammoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_2HN\end{matrix}\right]''Br_2.$
Aethylen-Trimethyl-Triäthylphosphammoniumsalz	$\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(CH_3)_3N\\(C_2H_5)_3P\end{matrix}\right]''Br_2.$

Phosphor-Arsengruppe.

Phospharsoniumsalze.

Aethylen-Hexäthylphospharsonium-salz . . . . $\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3P\\(C_2H_5)_3As\end{matrix}\right]''Br_2$.

Arsen-Stickstoffgruppe.

Arsammoniumsalze.

Aethylen-Triäthylarsammoniumsalz $\left[(C_2H_4)''\begin{matrix}(C_2H_5)_3As\\H_3\ \ N\end{matrix}\right]''Cl_2$.

Die auf vorstehenden Blättern beschriebenen Versuche beziehen sich fast ausschliefslich auf das Studium von Verbindungen, welche entweder der Phosphorreihe, oder der Phosphor-Stickstoffreihe angehören. Zahlreiche analoge Glieder der Stickstoffreihe, einatomige sowohl als zweiatomige, mit denen ich im Laufe dieser Untersuchungen bekannt geworden bin, sind hier unerwähnt geblieben. Ich beabsichtige die Stickstoffkörper in einer besonderen Abhandlung zusammenzufassen. Hier nur noch die Bemerkung, dafs sich diese Substanzen, obwohl in einigen Punkten abweichend, dennoch in ihrem allgemeinen Verhalten den entsprechenden Gliedern der Phosphorgruppe so enge anschmiegen, dafs das Bild, welches ich von letzteren zu zeichnen versucht habe, in den meisten Beziehungen auch für die Stickstoffkörper gelten mag. Es bietet sich hier der eigenthümliche Fall, dafs das Studium der Phosphorgruppe dem der Stickstoffreihe vorangeeilt ist, während in den meisten Fällen die Erforschung der Phosphorkörper erst dann in Angriff genommen wurde, nachdem bereits das Vorbild in der Stickstoffreihe fertig war.

Zum Schlusse ein Paar Worte über die allgemeinere Entwickelung, deren die beschriebenen Versuche fähig zu sein scheinen, und über die Richtung, in der ich den angebahnten Weg weiter zu verfolgen gedenke.

In einfachster Form gefafst, läfst sich der Uebergang aus der Reihe der einatomigen in die der zweiatomigen Basen auf die Einschiebung eines monochlorirten oder monobromirten Alkoholradicals in den Typus Ammonium zurückführen, dem alsdann das Chlor oder Brom als Angriffspunkt für ein zweites Ammoniakmolecul dient.

Denkt man sich in dem Aethylamin ein Aequivalent Wasserstoff des Aethyls durch Brom ersetzt, so erhält man das Bromo-Aethylamin, welches sofort 1 Molecul Ammoniak fixirt und in das zweiatomige Aethylen-Diamin übergeht, indem das latente Brom durch Silbersalze fällbar wird.

$$[(C_2H_4Br)H_3N]Br + H_3N = [(C_2H_4)''H_6N_2]''Br_2.$$

Wenn man auf dieser Grundlage weiter fortbaut, so bieten sich für die Construction der mehratomigen Basen höherer Ordnung zwei verschiedene Wege. Einmal liefse sich die Anzahl der zu verschmelzenden Ammoniakmolecule durch fortgesetzte Bromirung des Radicals erhöhen. Durch weitere Bromirung des Aethyls in dem Bromo-Aethylamin würde man zu folgender Körperreihe gelangen :

$$[(C_2H_3Br_2)H_3N]Br + 2H_3N = [(C_2H_3)''' H_9 N_3]''' Br_3.$$
$$[(C_2H_2Br_3)H_3N]Br + 3H_3N = [(C_2H_2)'''' H_{12}N_4]'''' Br_4.$$
$$[(C_2H Br_4)H_3N]Br + 4H_3N = [(C_2H)''''' H_{15}N_5]''''' Br_5.$$
$$[(C_2Br_5) H_3N]Br + 5H_3N = [(C_2)'''''' H_{18}N_6]'''''' Br_6.$$

Oder aber man versuchte die Fixirung additioneller Ammoniakmolecule nicht durch weitere Bromirung des Aethyls selbst zu vermitteln, sondern indem man die Anzahl der Aequivalente *mono*bromirten Aethyls vermehrte. Das bromirte Diäthylamin würde auf diese Weise durch die Einwirkung des Ammoniaks in das Tribromid eines Triammoniums, das bromirte Triäthylamin in das Tetrabromid eines Tetrammoniums, das bromirte Teträthylammonium endlich in das Pentabromid eines Pentammoniums übergehen.

$[(C_2H_4Br)_2H_2N]Br + 2\,H_3N = [(C_2H_4)_2''H_8\,N_3]'''\,Br_3.$
$[(C_2H_4Br)_3H\,N]Br + 3\,H_3N = [(C_2H_4)_3''H_{10}N_4]''''\,Br_4.$
$[(C_2H_4Br)_4\,N]Br + 4\,H_3N = [(C_2H_4)_4''H_{12}N_5]'''''Br_5.$

Die Bromirung der Alkoholbasen bietet nicht unerhebliche Schwierigkeiten, allein geeignet gewählte Reactionen werden ohne Zweifel diese Körper liefern. Man wird sie wahrscheinlich auf indirecten Wegen erhalten, vielleicht in ähnlicher Weise, wie ich vor Jahren schon die Chlor- und Bromphenylamine aus den Chlor- und Bromsubstituten des Isatins dargestellt habe; oder sie werden sich durch die Einwirkung des Phosphor-Pentachlorids oder Pentabromids auf die oxäthylirten Basen bilden lassen, ein Verfahren, welches, nach den wenigen in diesen Aufsätzen angeführten Versuchen zu schliefsen, eine reiche Erndte von Resultaten verspricht.

Ich habe nur geringe Hoffnung, dafs es mir gelingen werde, auf dem angedeuteten Pfade bis ans Ziel vorzudringen. Langsam nur und von Ferne folgt der unerbittliche Versuch dem Fluge leichtbeschwingter Theorie. Der Anfang ist gleichwohl gemacht und schon beginnen die Triammonium- und Tetrammoniumverbindungen sich in ungeahnter Mannichfaltigkeit zu erschliefsen.

Noch sei zum Schlusse dieser Abhandlung mit dem Ausdrucke lebhaften Dankes des seltenen Talentes und der nie müde werdenden Ausdauer gedacht, mit denen mich Herr Peter Griefs bei Anstellung meiner Versuche über die Phosphorbasen unterstützt hat. Der wissenschaftliche Sinn, in dem mich derselbe durch die Wechselfälle der vorliegenden Untersuchung begleitet hat, wird mir stets eine angenehme Erinnerung bleiben.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte;

von *A. Matthiessen* und *G. C. Foster* *).

I. *Zusammensetzung des Narcotins.*

Da nach Wertheim**) und Hinterberger***) wahrscheinlich verschiedene Arten Narcotin existiren, mufsten wir die hier mitzutheilende Untersuchung damit beginnen, eine Reihe von Analysen des von uns verwendeten Materials auszuführen, um festzustellen, mit welcher Art von Narcotin wir zu thun hatten.

Das Narcotin, mit welchem wir arbeiteten, war von Hrn. Morson erhalten, welchem wir für die grofse Sorgfalt, die er auf die Darstellung und Reinigung verwendete, sehr verpflichtet sind. Nach seiner Angabe war es aus den Rückständen gewonnen, die sich bei der Darstellung sehr grofser Mengen Morphin und Codeïn aus Opium von verschiedener Qualität und verschiedenem Ursprung angehäuft hatten. Giebt es wirklich verschiedene Arten Narcotin, so war somit Grund zu erwarten, dafs unser Narcotin ein Gemische verschiedener dieser Arten sein werde. Die Resultate aller unserer Analysen stimmen jedoch mit der Formel $G_{22}H_{23}NO_7$, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, wo die gröfsten, die kleinsten und die mittleren Versuchszahlen angegeben sind :

	berechnet		gefunden		
			Maximum	Minimum	Mittel
G_{22}	264	63,92	64,00	63,42	63,79
H_{23}	23	5,57	6,05	5,69	5,81
N	14	3,39	3,40	3,26	3,32
O_7	112	27,12	27,53	26,72	27,08
$G_{22}H_{23}NO_7$	413	100,00.			

*) Proceedings of the Royal Society XI, 55.

**) Jahresbericht f. 1851, 469.

***) Daselbst.

Die seit der Veröffentlichung von Wöhler's *) und Blyth's **) Untersuchungen über das Narcotin allgemein angenommene Formel $C_{23}H_{25}NO_7$ verlangt folgende Procentgehalte :

Kohlenstoff	64,61
Wasserstoff	5,85
Stickstoff	3,30
Sauerstoff	26,24.

Wir können hier bemerken, dafs die für Narcotin und die Salze desselben angeführten Analysen, mit Ausnahme einer von Hofmann, welche Blyth mittheilt, mindestens ebensogut mit der ersteren wie mit der zweiten Formel stimmen; wir haben aufserdem während des Verlaufs unserer Untersuchungen, welche wir mit mehreren Pfunden Narcotin ausführten, Nichts wahrgenommen — weder in dem Verhalten der Base selbst, noch in der Natur oder den Mengenverhältnissen ihrer Zersetzungsproducte —, was darauf hinwiese, dafs die Zusammensetzung des Narcotins veränderlich ist. Doch sind noch weitere Data erforderlich, um diese Frage endgültig zu entscheiden, und wir werden uns jedem Chemiker sehr verpflichtet fühlen, welcher Narcotin von unzweifelhaftem Ursprung besitzt und für es eine von der oben gegebenen abweichende Zusammensetzung als wahrscheinlich betrachtet, wenn er uns eine für die Analyse hinreichende Menge desselben zukommen lassen will.

II. *Zusammensetzung des Cotarnins.*

Nach den Resultaten, welche wir bei der Verbrennung des Cotarnins mit Kupferoxyd und Sauerstoff sowie auch bei der Bestimmung des Platingehaltes in dem Platindoppel-

*) Ann. Chem. Pharm. L, 1.

**) Daselbst L, 29.

salz dieser Base erhalten haben, nehmen wir für die letztere die Formel $C_{12}H_{13}NO_3$ an. Die gewöhnlich angenommene Formel enthält 1 At. Kohlenstoff mehr; aber unabhängig von den Resultaten unserer Analysen findet die Annahme, das Cotarnin enthalte nur 12 At. Kohlenstoff, darin eine Stütze, wie sich dann die Einwirkung oxydirender Agentien auf Narcotin in einfacher Weise ausdrücken läfst, nämlich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3},$$

und ebenso, wie sich weiter unten zeigen wird, in der Art wie Cotarnin durch verdünnte Salpetersäure zersetzt wird.

III. *Zersetzungen der Opiansäure.*

Opiansäure wird bei dem Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure leicht zersetzt; dabei wird kein Jod frei, aber Jodmethyl wird in beträchtlicher Menge gebildet, zugleich mit einer nicht flüchtigen Substanz, die durch Hitze und bei Zutritt von Luft, namentlich wenn mit einem Alkali in Berührung, sehr leicht verändert wird, und deren Natur wir bis jetzt noch nicht in bestimmterer Weise ermitteln konnten.

Wird Opiansäure mit einem Ueberschufs sehr starker Kalilauge erhitzt, so spaltet sie sich zu Meconin und Hemipinsäure. Unsere Versuche ergaben, dafs diese Substanzen hierbei in dem der Gleichung

$$2\,\underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Hemipinsäure}}{C_{10}H_{10}O_6}$$

entsprechenden Mengenverhältnifs auftreten. Das auf diese Weise hervorgebrachte Meconin hat alle die Eigenschaften, welche frühere Beobachter für das auf andere Weisen erhaltene Meconin angegeben haben; seine Identität mit dem letzteren wurde ferner noch durch die Analyse dargethan, wie auch durch die Darstellung von Chlormeconin und Nitro-

meconin, deren ersteres analysirt wurde. Auch die Hemipinsäure wurde mit der direct aus Narcotin dargestellten identisch befunden; die Säure und das Silbersalz wurden analysirt.

Wir haben so ein Verfahren gefunden, nach welchem Meconin und Hemipinsäure mit Sicherheit und in grofsen Mengen dargestellt werden können, und wir beabsichtigen eine ausgedehnte Untersuchung dieser Substanzen und der Opiansäure, in der Hoffnung, die Beziehungen dieser drei Körper unter sich und zu Narcotin zu erkennen. Die bisher in dieser Richtung von uns erhaltenen Resultate sind folgende:

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Meconin. — Meconin wird durch Jodwasserstoffsäure in ähnlicher Weise wie Opiansäure zersetzt, unter Bildung von Jodmethyl und einer leicht veränderlichen Substanz, deren Natur noch nicht ermittelt ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure. — Hemipinsäure wird, wenn mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bis auf wenige Grade unter dem Siedepunkt der letzteren erhitzt, zu Jodmethyl, Kohlensäure und einer Säure von der Formel $\Theta_7H_6\Theta_4$ zersetzt. Durch directe Versuche wurde ermittelt, dafs aus je 1 At. Hemipinsäure 2 At. Jodmethyl gebildet werden, und die Zersetzung läfst sich hiernach mit Wahrscheinlichkeit ausdrücken durch die Gleichung:

$$\underbrace{\Theta_{10}H_{10}\Theta_6}_{\text{Hemipinsäure}} + 2\,HJ = 2\,\Theta H_3J + \underbrace{\Theta_7H_6\Theta_4}_{\text{Neue Säure.}} + \Theta\Theta_2$$

Die neue Säure ist mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung reagirt stark sauer. Aus der Lösung in heifsem Wasser scheidet sich die Säure in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, welche 14,80 pC. Krystallwasser enthalten, die bei 100° entweichen (für die Formel $\Theta_7H_6\Theta_4 + {}^3/_2\,H_2\Theta$

berechnen sich 14,92 pC. Wasser); bei höherer Temperatur schmilzt die Säure und sublimirt sie anscheinend unzersetzt. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ergab sich :

	berechnet		gefunden im Mittel
$Є_7$	84	54,55	54,38
H_6	6	3,89	3,91
$Ɵ_4$	64	41,56	41,71
	154	100,00	100,00.

Wird die getrocknete Säure bei Zutritt der Luft etwas über 100° erhitzt, so tritt langsam Oxydation unter Bräunung ein; dasselbe findet rascher statt, wenn eine, namentlich neutrale oder alkalische, Lösung der Säure eingedampft wird. Eine Lösung der Säure reducirt sofort, schon in der Kälte, ammoniakalisches salpetersaures Silber; mit schwefelsaurem Kupfer und einem kleinen Ueberschufs von Kali giebt sie eine gelblichgrüne Lösung, aus welcher sich beim Erwärmen Kupferoxydul ausscheidet. Die freie Säure wie auch ihr Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung. Diese Färbung wird durch Ammoniak zu Blutroth (ganz dem durch Schwefelcyanmetalle hervorgebrachten Roth gleichend) umgewandelt; durch starke Säuren wird sie zerstört, tritt aber bei dem Verdünnen mit Wasser oder bei der Neutralisation mittelst eines Alkali's wieder auf; wie bei der von Anderson durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Opiansäure erhaltenen färbenden Substanz tritt auch hier vollständige Entfärbung der Lösung durch Thonerde ein.

Wir konnten noch kein Salz der neuen Säure in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten und möchten noch keinen Namen für dieselbe vorschlagen, bis ihre Beziehungen zu anderen Körpern genauer untersucht sind; nach ihrer Formel kommt jedoch der neuen Säure eine Stelle in der folgenden Reihe zu :

$Ꞓ_7H_6Θ$	Bittermandelöl
$Ꞓ_7H_6Θ_2$	Benzoësäure
$Ꞓ_7H_6Θ_3$	Salicylsäure
$Ꞓ_7H_6Θ_4$	Neue Säure
$Ꞓ_7H_6Θ_5$	Gallussäure
$Ꞓ_7H_6Θ_6$	Tannoxylsäure (?).

Es ist bemerkenswerth, dafs sowohl Salicylsäure wie auch Gallussäure mit Eisenchlorid Färbungen geben, sehr ähnlich wie die Säure $Ꞓ_7H_6Θ_4$.

IV. *Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Cotarnin.*

Durch gelindes Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter Salpetersäure erhielten wir salpetersaures Methylamin und eine neue Säure, die *Cotarninsäure*, aber wir konnten bisher noch nicht die Bedingungen ausfindig machen, unter welchen sich die letztere Substanz mit Sicherheit bildet.

Die Cotarninsäure löst sich leicht in Wasser, und die Lösung reagirt auf Lackmuspapier stark sauer; sie löst sich nur wenig in Alkohol und wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Mit überschüssigem Natrium erhitzt bildet sie keine Spur einer Cyanverbindung, enthält somit keinen Stickstoff. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, mit essigsaurem Blei einen im Ueberschufs des essigsauren Salzes unlöslichen weifsen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen in heifsem Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag. Das aus Wasser umkrystallisirte Silbersalz ergab die Zusammensetzung $Ꞓ_{11}H_{10}Ag_2Θ_5$:

	berechnet		gefunden im Mittel
$Ꞓ_{11}$	132	30,14	29,67
H_{10}	10	2,27	2,17
Ag_2	216	49,32	49,24
$Θ_5$	80	18,27	18,92
$Ꞓ_{11}H_{10}Ag_2Θ_5$	438	100,00	100,00.

Die Bildung der Cotarninsäure läfst sich somit ausdrücken durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3} + 2\,H_2O + NHO_3 = \underset{\text{Cotarninsäure}}{C_{11}H_{12}O_5} + \underset{\text{Salpeters. Methylamin.}}{N(NCH_6)O_3}$$

Es ist möglich, dafs die von Anderson*) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin erhaltene Substanz, welche von ihm vermuthungsweise als Meconinhydrat (Opianylhydrat) betrachtet wurde, Cotarninsäure war, mit deren Zusammensetzung Anderson's Analysen nahe übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		Anderson	
C_{11}	132	58,93	58,83	58,84
H_{12}	12	5,36	5,17	5,42
O_5	80	35,71	36,00	35,74
	224	100,00	100,00	100,00.

Schreibt man die Formel der Cotarninsäure :

$$\left.\begin{matrix}(C_{11}H_{10}O_3)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

so wird das Cotarnin Methylcotarnimid :

$$\left.\begin{matrix}(C_{11}H_{10}O_3)'' \\ (CH_3)\end{matrix}\right\}N;$$

wenn jedoch die Formel $C_{13}H_{13}NO_3$ für das Cotarnin beibehalten wird, so ist keine einfache Beziehung zwischen ihm und der Cotarninsäure ersichtlich.

V. *Schlufsfolgerungen.*

So lange wir noch nicht genauere Kenntnifs der Constitution des Meconins, der Opiansäure und der Hemipinsäure haben, ist es offenbar nutzlos, für das Narcotin eine rationelle Formel aufzustellen. Wenn man die von uns für Narcotin und Cotarnin gegebenen Formeln annimmt, so enthält das Narcotin die Elemente des Cotarnins und des Meconins :

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3} + \underset{\text{Meconin.}}{C_{10}H_{10}O_4}$$

*) Chem. Soc. Qu. J. V, 265; Ann. Chem. Pharm. LXXXVI, 192.

Diese Formeln sind dieselben, wie die von Hinterberger und Wertheim für Methylnarcotin und Methylcotarnin gegebenen. Der Grund, auf welchen hin Wertheim die Existenz von Aethylnarcotin und Propylnarcotin annahm, war die Bildung flüchtiger Basen, C_2H_7N und C_3H_9N, bei der Destillation des Narcotins mit Kali. Ein von uns angestellter Versuch deutet einigermafsen an, wie sich die Bildung dieser Basen erklären läfst, ohne dafs man die Existenz von mehr als Einer Art Narcotin anzunehmen braucht. Nachdem wir so häufig die Bildung von Methylverbindungen aus den Derivaten des Narcotins beobachtet hatten, versuchten wir die directe Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf diese Base, in der Erwartung, dafs sich Jodmethyl bilde. Durch Destillation von 20 Grm. Narcotin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wurden 19 Grm. reines Jodmethyl erhalten *), welche Menge so genau, als sich nur erwarten läfst, mit dem Verhältnifs von 3 At. Jodmethyl auf 1 At. Narcotin übereinstimmt :

$$C_{22}H_{23}NO_7 : 3\,CH_3J = 413 : 436 \text{ oder } 20 : 21{,}1.$$

Das Narcotin enthält also 3 At. Methyl in der Art, dafs sie leichter austreten können **), und es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei der Destillation dieser Base mit Kali, je nach den Umständen des Versuchs, manchmal fast reines Ammoniak entwickelt wird, während anderemale Methylamin CH_5N oder Dimethylamin C_2H_7N oder Trimethylamin C_3H_9N vorwaltet.

Wir wollen diese Mittheilung nicht schliefsen, ohne Hrn.

*) Vielleicht erweist sich das Narcotin auch als eine in öconomischer Beziehung zulässige Quelle für Jodmethyl, wie es gewifs dafür die bequemste ist.

**) Gerhardt (Traité IV, 64) hatte schon vorher bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin die Bildung einer flüchtigen Substanz beobachtet, von welcher er vermuthete, dafs sie salpetersaures Aethyl oder salpetersaures Methyl sei.

Dr. **Holzmann** unsere Anerkennung des schätzbaren Beistands, welchen er uns im Beginn dieser Untersuchung gewährte, anzuerkennen.

Untersuchungen über organische Säuren;

von *August Kekulé.*

II. Itaconsäure und Brenzweinsäure.

Unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure sind zwei isomere Säuren : die Itaconsäure und die Citraconsäure. Diese Säuren zeigen in Zusammensetzung und Eigenschaften eine gewisse Analogie mit den untereinander isomeren Abkömmlingen der Aepfelsäure, mit der Fumarsäure und Maleïnsäure. Die Itaconsäure scheint der Fumarsäure, die Citraconsäure der Maleïnsäure zu entsprechen. Gerade so wie aus Fumarsäure und aus Maleïnsäure beim Erhitzen ein Anhydrid erhalten wird, welches durch Wasseraufnahme stets in Maleïnsäure übergeht, so entsteht auch bei Destillation von Itaconsäure und von Citraconsäure ein Anhydrid, welches durch Aufnahme von Wasser stets Citraconsäure erzeugt.

In der Zusammensetzung unterscheiden sich die beiden Zersetzungsproducte der Citronensäure von den beiden Abkömmlingen der Aepfelsäure nur durch $\mathrm{CH_2}$, welches die ersteren mehr enthalten. Die beiden Säurepaare sind also, wenigstens der Zusammensetzung nach, homolog :

$\Theta_4H_4\Theta_4$ Fumarsäure und Maleïnsäure

$\Theta_5H_6\Theta_4$ Itaconsäure und Citraconsäure.

Danach schien es wahrscheinlich, dafs sich die beiden aus der Citronensäure entstehenden Säuren — oder wenig-

stens eine derselben — gegen Brom und gegen Natriumamalgam eben so verhalten würden, wie ich diefs vor einiger Zeit für die Fumarsäure und Maleïnsäure beobachtet habe. Man konnte erwarten, dafs die Itaconsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam eine der Bernsteinsäure homologe Säure erzeugen werde; man durfte hoffen, dafs sie sich mit Brom vereinigen werde, um eine der Bibrombernsteinsäure homologe Substanz zu bilden; es war endlich wahrscheinlich, dafs diese bromhaltige Säure bei Zersetzung mit Silberoxyd eine mit der Weinsäure homologe Säure liefern werde.

Die Versuche, die ich im Folgenden beschreiben will, haben diese Erwartungen bestätigt und haben aufserdem zur Entdeckung einer neuen Säure geführt, die zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als die Itaconsäure.

Einwirkung von Brom auf Itaconsäure.

Die Itaconsäure verbindet sich, wie die Fumarsäure, direct mit Brom. Diese Vereinigung erfolgt sogar weit leichter als bei der Fumarsäure. Während bei dieser zur Einleitung der Reaction Erwärmung nöthig ist, findet bei der Itaconsäure die Einwirkung direct statt, unter beträchtlicher Entwickelung von Wärme. Die Darstellung der bromhaltigen Säure ist demnach eine höchst einfache Operation. Man hat nur nöthig, bei Gegenwart von Wasser, Brom mit Itaconsäure zusammenzubringen, in den Verhältnissen, die durch die Gleichung :

$$C_5H_6O_4 + Br_2 = C_5H_6Br_2O_4$$

ausgedrückt sind. Es ist zweckmäfsig, das Wasser nicht in zu grofser Menge anzuwenden, da die bromhaltige Säure sehr leicht löslich ist.

Die folgenden Verhältnisse haben sich als zweckmäfsig bewährt : 200 Grm. Itaconsäure, 250 Grm. Brom und 200 bis 250 Grm. Wasser. Sobald man das Brom zugefügt hat,

tritt Erwärmung ein, so dafs die Flüssigkeit 60 und selbst 70° warm wird; alle Itaconsäure löst sich auf und nach wenigen Minuten ist das Brom vollständig verschwunden. Beim Erkalten krystallisirt die gröfste Menge der bromhaltigen Säure als feste Krystallkruste aus; aus der Mutterlauge können durch Abdampfen weitere Krystallisationen erhalten werden. Die Reindarstellung der Säure ist durch ihre grofse Löslichkeit etwas erschwert; da indessen secundäre Zersetzungsproducte nur in verschwindend kleiner Menge gebildet werden, so giebt einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser schon ein ziemlich reines Product.

Ich habe diese bromhaltige Säure mehrmals dargestellt und eine ziemliche Anzahl von Analysen ausgeführt, um die Identität und Reinheit der Producte nachzuweisen, die zu weiteren Versuchen verwendet werden sollten. Ich will alle analytischen Resultate hier mittheilen.

I.	0,6226	Grm.	gaben	0,4728	Kohlensäure	und 0,1192	Wasser.
II.	0,5164	„	„	0,3914	„	„ 0,1026	„
III.	0,4700	„	„	0,6132	Bromsilber.		
IV.	0,4992	„	„	0,6448	„		
V.	0,4878	„	„	0,6338	„		
VI.	0,2909	„	„	0,3744	„		
VII.	0,5284	„	„	0,3776	Kohlensäure	und 0,0960	Wasser.
VIII.	0,3458	„	„	0,4582	Bromsilber.		
IX.	0,3848	„	„	0,5033	„		

Dies Analysen I. bis VI. beziehen sich auf eine durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure; VII. bis IX. sind Analysen von nur einmal umkrystallisirtem Product.

Die Brombestimmungen sind meistens durch Verbrennung mit Kalk ausgeführt, mit Ausnahme der Bestimmung Nr. VI, für welche eine Methode angewandt wurde, die ich seitdem sehr oft in Anwendung gebracht habe und die sich durch Einfachheit der Ausführung und Schärfe der Resultate für alle leichter zersetzbaren chlor-, brom- oder jodhaltigen

Substanzen, also namentlich für Substitutionsproducte von Säuren u. s. w., besonders empfiehlt. Sie besteht einfach darin, die zu analysirende Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu neutralisiren und mit Silberlösung zu fällen.

Aus den angeführten Analysen ergeben sich folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden								
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C_5	60	20,69	20,71	20,61	—	—	—	—	19,49	—	—
H_6	6	2,07	2,18	2,21	—	—	—	—	2,02	—	—
Br_2	160	55,17	—	—	55,52	54,97	55,25	55,38	—	55,77	55,66
O_4	64	22,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	290	100,00.									

Ich habe oben schon erwähnt, dafs die neue Säure in Wasser sehr löslich ist. Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung erhält man meist aus farblosen Krystallen bestehende Krusten; bei langsamem Verdunsten werden bisweilen durchscheinende wohlausgebildete Krystalle erhalten. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und in Aether.

Ich habe mich vorerst nicht mit der Darstellung von Salzen dieser Säure aufgehalten; ich habe nur bemerkt, dafs das Brom mit solcher Leichtigkeit eliminirt wird, dafs bei Darstellung der Salze jedenfalls alle Temperaturerhöhung vermieden werden mufs. Sobald man die neutralisirte Säure kocht, oder auch nur erwärmt, tritt Zersetzung ein, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Wenn man in die wässerige Lösung der bromhaltigen Säure Natriumamalgam einträgt, so entsteht, durch Rückwärtssubstitution, eine normale Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$. Dieselbe Säure kann auch direct aus Itaconsäure dargestellt werden.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Itaconsäure.

Die Analogie der Itaconsäure und der Fumarsäure zeigt sich nicht nur im Verhalten beider gegen Brom, sie wird durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf beide Säuren weiter bestätigt. Die Itaconsäure verbindet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam direct mit zwei Atomen Wasserstoff und erzeugt so eine der Bernsteinsäure homologe Säure :

$$\Theta_5H_6\Theta_4 + H_2 = \Theta_5H_8\Theta_4.$$

Es werden nun dermalen zwei Säuren von dieser Zusammensetzung aufgeführt : die *Lipinsäure* und die *Brenzweinsäure*. Die Existenz der ersteren Säure, die im Augenblick von den meisten Autoren als wirkliche Homologe der Bernsteinsäure angesehen wird, ist noch nicht völlig erwiesen, und ist namentlich von Arppe*) in neuerer Zeit wieder in Zweifel gezogen worden. Da die Säure, die ich aus Itaconsäure, sei es durch directe Einwirkung von Natriumamalgam oder durch Rückwärtssubstitution der bromhaltigen Säure, erhalten habe, in allen Eigenschaften mit der Brenzweinsäure übereinstimmt, so kann wohl kein Zweifel darüber sein, dafs die Brenzweinsäure als wahre Homologe der Bernsteinsäure angesehen werden mufs. Die oben beschriebene bromhaltige Säure ist demnach zweifach-gebromte Brenzweinsäure.

Zur Darstellung der Brenzweinsäure aus Itaconsäure verfährt man in folgender Weise. Man trägt in eine wässerige Lösung von Itaconsäure Natriumamalgam ein. Sobald die Säure neutralisirt ist, ist die Umwandlung beendigt. Man übersättigt mit Salzsäure und dampft ein. Die trockene oder nahezu trockene Masse wird, zur Entfernung der Hauptmenge von Chlornatrium, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung völlig zur Trockne eingedampft und mit Aether erschöpft. Der ätherische Auszug giebt beim Verdunsten Brenz-

*) Ann. Chem. Pharm. CXV, 148.

weinsäure, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten wird.

Die so dargestellte Brenzweinsäure bildet meist kleine sternförmig gruppirte Prismen; bisweilen erhält man wohlausgebildete Krystalle von ziemlicher Gröfse. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

A. Brenzweinsäure aus Itaconsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam.

I. 0,4373 Grm. gaben 0,7286 Kohlensäure und 0,2439 Wasser.

II. 0,3972 „ „ 0,6614 „ „ 0,2208 „

B. Brenzweinsäure durch Rückwärtssubstitution aus Bibrombrenzweinsäure.

III. 0,3316 Grm. gaben 0,5514 Kohlensäure und 0,1836 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_8O_4$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_5	60	45,45	45,44	45,43	45,35
H_8	8	6,06	6,19	6,18	6,15
O_4	64	48,49	—	—	—
	132	100,00.			

Der Schmelzpunkt der aus Itaconsäure dargestellten Brenzweinsäure stimmt mit demjenigen überein, der für die aus Weinsäure oder Traubensäure durch Destillation bereitete Brenzweinsäure angegeben wird (110°). Für die drei analysirten Präparate wurde gefunden: für I. 112°,5; für II. 111°,5; für III. 110°.

Nach diesen Eigenschaften der freien Säure kann schon kein Zweifel darüber sein, dafs die auf verschiedene Weise dargestellten Brenzweinsäuren identisch sind. Diese Identität wird aufserdem durch die Eigenschaften der folgenden Salze bestätigt.

Brenzweinsaures Ammoniak. — Das neutrale Ammoniaksalz verliert selbst beim Verdunsten im luftleeren Raume die Hälfte seines Ammoniaks und verwandelt sich in saures Salz.

Das saure Salz ist luftbeständig; es krystallisirt in schönen, vollständig durchsichtigen Prismen, die in Wasser sehr löslich sind.

0,4750 Grm. dieses Salzes, im luftleeren Raum getrocknet, gaben 0,7820 Platinsalmiak.

	berechnet		gefunden
$\Theta_5H_6\Theta_4$	132	88,59	—
NH_3	17	11,41	11,73
	149	100,00.	

Brenzweinsaurer Baryt. — Das neutrale Barytsalz ist in Wasser ausnehmend löslich; die Lösung liefert beim Verdunsten im luftleeren Raum kleine farblose Prismen, die Krystallwasser enthalten.

Das bei 100⁰ getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,4114 Grm. gaben 0,3358 Kohlensäure u. 0,0904 Wasser.

0,3170 „ „ 0,2754 schwefels. Baryt.

	berechnet		gefunden
Θ_5	60	22,45	22,26
H_6	6	2,25	2,44
Ba_2	137,2	51,35	51,11
Θ_4	64	23,95	—
	267,2	100,00.	

Brenzweinsaurer Kalk. — Die Lösung der Brenzweinsäure und ebenso die Lösung des sauren brenzweinsauren Ammoniaks geben mit Chlorcalcium keinen Niederschlag. Eine neutrale Lösung von brenzweinsaurem Ammoniak dagegen erzeugt eine weifse Fällung; sind die angewandten Lösungen nicht sehr concentrirt, so setzt sich das Salz erst nach längerer Zeit und dann in gröfseren Krystallen ab. Das so erhaltene Kalksalz ist in Wasser nur wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Es enthält zwei Molecule Krystallwasser ($2H_2\Theta$), die es bei 100⁰ nur unvollständig verliert. Es wurde bei 160⁰ getrocknet und analysirt :

0,4552 Grm. gaben 0,5862 Kohlensäure u. 0,1582 Wasser.

0,3642 Grm. gaben 0,2904 schwefels. Kalk.

	berechnet		gefunden
C_5	60	35,29	35,12
H_6	6	3,53	3,74
Ca_2	40	23,53	23,45
O_4	64	37,65	—
	170	100,00.	

Brenzweinsaures Blei. — Essigsaures Blei giebt weder mit der Lösung der Säure noch mit der des Ammoniaksalzes direct einen Niederschlag, aber nach Verlauf einiger Stunden setzen sich kleine zu Sternen gruppirte Prismen des Bleisalzes ab. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; in siedendem Wasser löst es sich etwas auf und krystallisirt dann beim Erkalten in kleinen Prismen.

Brenzweinsaures Silber, weifser Niederschlag, der in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. Es löst sich leichter bei Gegenwart von etwas Ammoniak und krystallisirt dann beim Erkalten in Form mikroscopischer Prismen.

I. 0,1724 Grm. gaben 0,1096 Kohlensäure u. 0,0308 Wasser.

II. 0,2258 „ „ 0,1434 „ „ 0,0400 „

III. 0,1756 „ „ 0,1092 Chlorsilber.

IV. 0,2518 „ „ 0,2074 „

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_5	60	17,34	17,34	17,32	—	—
H_6	6	1,73	1,98	1,97	—	—
Ag_2	216	62,43	—	—	62,19	62,00
O_4	64	18,50	—	—	—	—
	346	100,00.				

Zersetzungen der Bibrombrenzweinsäure.

Es wurde oben erwähnt, dafs die Bibrombrenzweinsäure beim Kochen mit Basen leicht Zersetzung erleidet, indem

das Brom als Metallbromid eliminirt wird. Dabei scheinen die beiden Bromatome mit gleicher Leichtigkeit auszutreten; ich habe wenigstens bei keiner der Zersetzungen, die ich bis jetzt näher studirt habe, die Bildung eines bromhaltigen Productes beobachtet. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Bibrombrenzweinsäure wesentlich von der mit ihr homologen Bibrombernsteinsäure, aus welcher, wie ich in einer folgenden Mittheilung zeigen will, bei verschiedenen Zersetzungen nur die Hälfte des Broms eliminirt wird.

Bei den Zersetzungen der Bibrombrenzweinsäure werden entweder, wie diefs gewöhnlich bei diesen Reactionen der Fall ist, die beiden Bromatome durch eine äquivalente Menge des Wasserrestes HO ersetzt:

$$C_5H_6Br_2O_4 + 2\,H_2O = C_5H_8O_6 + 2\,HBr;$$

oder aber, die beiden Atome Brom treten direct, in Verbindung mit zwei Atomen Wasserstoff, in Form von Bromwasserstoffsäure aus:

$$C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2\,HBr.$$

Die erste dieser beiden Reactionen findet bei Einwirkung von Silberoxyd auf Bibrombrenzweinsäure statt; ich habe indefs das dabei entstehende Product bis jetzt nicht näher untersucht.

Wird eine wässerige Lösung von Bibrombrenzweinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich nach wenig Augenblicken Bromsilber aus; erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so wird fast alles Brom ausgefällt. — Trägt man frisch gefälltes Silberoxyd in die wässerige Lösung der Bibrombrenzweinsäure ein, so entsteht bald Bromsilber, dessen Bildung durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Wenn alles Brom gefällt ist, filtrirt man ab, schlägt das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff nieder und dampft die filtrirte Flüssigkeit ein. Man erhält so einen dicken Syrup, aus dem sich erst bei langem Stehen Krystalle absetzen.

Nach Bildung und Eigenschaften mufs die so erhaltene Substanz die mit der Weinsäure homologe Säure : $C_5H_8O_6$ sein. Die Analyse eines aus ihr dargestellten und bei 150° getrockneten Barytsalzes gab in der That Zahlen, die nahezu mit den aus der Formel : $C_5H_6Ba_2O_6$ abgeleiteten übereinstimmen. Ich werde demnächst die Untersuchung dieser Säure wieder aufnehmen.

Die zweite der oben mitgetheilten Zersetzungen der Bibrombrenzweinsäure habe ich bis jetzt beim Kochen der Säure mit kohlensaurem Natron oder Kali, mit Baryt und mit Kalk beobachtet. Die Reaction verläuft am glattesten und das Product ist am leichtesten zu reinigen, wenn Natron zur Zersetzung angewandt wird.

Wenn man die wässerige Lösung der Bibrombrenzweinsäure mit Natron neutralisirt und dann kocht, so wird die Flüssigkeit bald sauer. Dampft man jetzt zur Krystallisation ein, so werden neben Bromnatrium nur wenige Krystalle eines organischen Salzes erhalten. Setzt man dagegen während des Kochens noch so viel kohlensaures Natron zu, dafs auf 1 Molecul Bibrombrenzweinsäure 3 Aeq. Natron angewandt werden, so erhält man durch Erkalten der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit eine ziemliche Menge grofser Krystallplättchen, welche das Natronsalz einer neuen Säure sind, die ich *Aconsäure* nennen will. Das so erhaltene Natronsalz wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Das *aconsaure Natron* ist in Wasser leicht löslich. Man erhält es beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in Form dünner rhombischer Tafeln, die vollständig durchsichtig sind und häufig nach beiden Richtungen mehrere Linien Ausdehnung zeigen. Bei langsamem Verdunsten erhält man grofse wasserhelle und prachtvoll ausgebildete Krystalle. Die Lösung des Salzes reagirt neutral.

Das krystallisirte Salz enthält drei Molecüle Krystallwasser; es verwittert langsam an trockner Luft.

1,8162 Grm. verloren bei 100° 0,4842. Daraus berechnet sich :

Krystallwasser gefunden . . . . 26,66 pC.

Die Formel $\mathrm{C_5H_3NaO_4} + 3\,\mathrm{H_2O}$ verlangt 26,47 pC.

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

Erste Darstellung :

I. 0,3519 Grm. gaben 0,5152 Kohlensäure u. 0,0700 Wasser.
II. 0,1976 „ „ 0,0936 schwefels. Natron.
III. 0,2302 „ „ 0,1098 „ „

Zweite Darstellung :

IV. 0,3875 Grm. gaben 0,5666 Kohlensäure u. 0,0808 Wasser.
V. 0,4376 „ „ 0,2058 schwefels. Natron.
VI. 0,4784 „ „ 0,2268 „ „

Die aus diesen Resultaten abgeleitete procentische Zusammensetzung führt zu der Formel : $\mathrm{C_5H_3NaO_4}$.

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\mathrm{C_5}$	60	40,00	39,93	—	—	39,87	—	—
$\mathrm{H_3}$	3	2,00	2,21	—	—	2,31	—	—
Na	23	15,33	—	15,34	15,45	—	15,24	15,36
$\mathrm{O_4}$	64	42,67	—	—	—	—	—	—
	150	100,00.						

Aconsaurer Baryt. — Wird Bibrombrenzweinsäure mit Baryt neutralisirt und die Lösung gekocht, so wird sie rasch sauer; setzt man unter fortwährendem Kochen noch kohlensauren Baryt zu bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt und filtrirt man ab, so hat man eine neutrale Lösung, die neben Brombaryum aconsauren Baryt enthält. Setzt man zur concentrirten Lösung Alkohol, so wird ein weifses flockiges Salz gefällt, welches mit Alkohol ausgewaschen werden kann, aber durch Anziehen von Feuchtigkeit sehr leicht zerfliefst. Es gelingt nur schwer, das Barytsalz aus heifsem verdünntem

Alkohol in Form kleiner Krystallnadeln zu erhalten. Diese wurden bei 150° getrocknet und analysirt.

I. 0,2740 Grm. gaben 0,2939 Kohlensäure u. 0,0506 Wasser.
II. 0,4474 „ „ 0,4828 „ „ 0,0760 Wasser.
III. 0,3852 „ „ 0,2296 schwefels. Baryt.
IV. 0,2214 „ „ 0,1310 „ „

Obgleich die analytischen Resultate nicht vollständig mit der Berechnung übereinstimmen, lassen sie doch keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Salzes.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	60	30,67	29,25	29,43	—	—
H_8	8	1,58	2,05	1,88	—	—
Ba	68,6	35,07	—	—	35,04	34,78
O_4	64	32,73	—	—	—	—
	195,6	100,00.				

Aconsäure. — Aus dem Natronsalz kann durch Zersetzung mit Salzsäure leicht die Aconsäure selbst erhalten werden; sie ist krystallisirbar und in Wasser sehr löslich. Mit ihrer ausführlichen Untersuchung bin ich im Augenblick noch beschäftigt.

Wenn man die durch die Analyse des Natronsalzes festgestellte Formel der Aconsäure vergleicht mit der Formel der Itaconsäure, aus welcher sie entsteht, so sieht man leicht, dafs die Itaconsäure zwei Atome Wasserstoff verloren hat, um zu Aconsäure zu werden. Aber dieser Austritt von Wasserstoff erfolgt in eigenthümlichen Verhältnissen. Die Itaconsäure addirt sich zunächst zu Brom und erzeugt so Bibrombrenzweinsäure; das angelagerte Brom dient dann gewissermafsen als Handhabe zur Entziehung des Wasserstoffs, und die Bildung der neuen Säure hat somit einige Aehnlichkeit mit der Bildung des Acetylens aus Aethylen

und der des Allylens aus Propylen. Da nun die Itaconsäure andererseits die Fähigkeit besitzt, sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu verbinden und so Brenzweinsäure zu erzeugen, so hat man drei Säuren, die bei sonst gleicher Zusammensetzung durch je zwei Wasserstoffatome verschieden sind :

Brenzweinsäure	$\Theta_5H_8\Theta_4$	$\Theta_4H_6\Theta_4$	Bernsteinsäure
Itaconsäure	$\Theta_5H_6\Theta_4$	$\Theta_4H_4\Theta_4$	Fumarsäure
Aconsäure	$\Theta_5H_4\Theta_4$	—	—

Für die mit der Brenzweinsäure homologe Bernsteinsäure existirt bis jetzt nur das Eine, um zwei Atome Wasserstoff ärmere Glied, die Fumarsäure; die der Aconsäure entsprechende Substanz ist bis jetzt unbekannt. Die Aconsäure gehört überhaupt einer Klasse von Körpern zu, die bis jetzt sehr wenig Repräsentanten zählt. Während es verhältnifsmäfsig viel Substanzen giebt, die von den gewöhnlichen Alkoholen und ihren einfachen Abkömmlingen (Fettkörper) durch einen Mindergehalt von *zwei* Atomen Wasserstoff verschieden sind, kennt man nur ausnehmend wenig Körper, die *vier* Atome Wasserstoff weniger enthalten.

Ich will schliefslich noch eines Körpers erwähnen, dessen weitere Untersuchung vielleicht einiges Interesse darbieten wird; es ist diefs ein Substitutionsproduct des Citraconsäureanhydrids.

Aus den im Vorhergehenden und aus den früher *) mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dafs bei Einwirkung von Brom auf Fumarsäure, Maleïnsäure und Itaconsäure nicht Substitutionsproducte, sondern vielmehr Additionsproducte erhalten werden. Es schien mir daher von Interesse, zu ver-

*) In diesem Supplementband, S. 129.

suchen, ob solche Substitutionsproducte vielleicht auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Brom auf die Chloride oder Anhydride der betreffenden Säuren, gebildet würden. Da nun von diesen Substanzen das Citraconsäureanhydrid am leichtesten zugänglich ist, so habe ich zunächst mit diesem Versuche angestellt und dabei gefunden, dafs sehr leicht ein einfach-gebromtes Substitutionsproduct erhalten werden kann.

Man erhält das *Monobromcitraconsäureanhydrid,* wenn man das normale Anhydrid mit trockenem Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° erhitzt. Es siedet bei etwa 225°, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und kann aus Aether oder besser aus Schwefelkohlenstoff in grofsen Blättchen krystallisirt erhalten werden. Die Analyse gab die folgenden Resultate :

0,6824 Grm. gaben 0,7940 Kohlensäure u. 0,1044 Wasser.

0,4516 Grm. gaben 0,4405 Bromsilber.

Die Rechnung verlangt für die Formel : $C_5H_3BrO_3$:

	Theorie		Versuch
C_5	60	31,41	31,72
H_3	3	1,57	1,70
Br	80	41,89	41,51
O_3	48	25,13	—
	191	100,00.	

III. Bibrombernsteinsäure.

Die Bibrombernsteinsäure erleidet, wenn ihr Silbersalz mit Wasser gekocht wird, Zersetzung und erzeugt so eine Säure von der Zusammensetzung der Weinsäure. Diese Zersetzung und die verschiedenen Darstellungsmethoden *)

*) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 123 und (Perkin u. Duppa) CXVII, 130.

sind nahezu Alles, was seither von dieser Säure bekannt war.

Ich habe es für geeignet gehalten, die Bibrombernsteinsäure etwas ausführlicher zu untersuchen und namentlich die Zersetzungen zu studiren, welche die Säure bei Einwirkung anderer Basen als Silberoxyd erleidet. Obgleich die Untersuchung noch nicht völlig abgerundet ist, will ich doch einstweilen alle bis jetzt gemachten Erfahrungen mittheilen. Eine spätere Fortsetzung wird wohl Manches ergänzend, vielleicht auch Einiges berichtigend zufügen.

Darstellung der Bibrombernsteinsäure.

Die zu meinen Versuchen verwendete Bibrombernsteinsäure ist zum gröfsten Theil aus Bernsteinsäure, zum Theil auch aus Fumarsäure dargestellt. In beiden Fällen wurde genau nach den früher angegebenen Methoden*) gearbeitet. In Betreff der Darstellung aus Bernsteinsäure mögen einige Erfahrungen hier Platz finden. Die früher angegebenen Verhältnisse haben sich als zweckmäfsig bewährt, und die Erfahrung hat gelehrt, dafs die damals angegebenen Mengen bei der gewöhnlichen Gröfse der zugeschmolzenen Glasröhren nicht wohl überschritten werden können. Jedes Rohr enthielt also : 12 Grm. Bernsteinsäure, 11 CC. Brom und etwa 12 CC. Wasser. Da gröfsere Mengen der Säure dargestellt werden mufsten, habe ich mich mit Vortheil des von Berthelot angegebenen Ofens bedient. Das gröfsere, genau nach Berthelot's Modell gearbeitete Oelbad dieses Ofens gestattete das gleichzeitige Erhitzen von 18 zugeschmolzenen Röhren, die einzeln in zugeschraubte Röhren von getriebenem Eisen eingesetzt waren. Das Oelbad wurde gewöhnlich bis gegen 180° erhitzt. Wenn während des Erhitzens eine der

*) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 123 und in diesem Supplementband 129.



Röhren sprang, so wurden alle anderen aus dem Oelbad herausgenommen und gewöhnlich in den meisten die Reaction beendigt gefunden.

Die Ausbeute und das Aussehen des Productes ist abhängig von der Qualität der angewandten Bernsteinsäure. Rein weifse und gut krystallisirte Bernsteinsäure giebt die schlechteste Ausbeute. Die geringeren Qualitäten des Handels sind zur Darstellung der Bibrombernsteinsäure weit geeigneter. Es scheint, als ob das der schlechteren Bernsteinsäure anhaftende Oel als Lösungsmittel des Broms wirke und so die Reaction erleichtere. Das Product ist, wenn reine Bernsteinsäure angewandt wurde, fast farblos; die zweite Qualität Bernsteinsäure des Handels (graue fast trockene Kryställchen) liefert, bei reicher Ausbeute, ein schwach graubraun gefärbtes Product; aus der dunkelgefärbten und von anhängendem Oel feuchten Bernsteinsäure wird eine fast schwarze Masse erhalten. In allen Fällen genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Behandlung der heifsen Lösung mit Thierkohle, um beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung völlig farblose Krystalle von reiner Bibrombernsteinsäure zu erhalten.

Die Ausbeute bleibt weit hinter der theoretischen Menge zurück. Selbst bei den besten Darstellungen wurde nur etwa $^1/_3$ der berechneten Menge, also etwa ein der angewandten Bernsteinsäure gleiches Gewicht erhalten. Ich will beispielsweise die Ausbeute einiger Darstellungen anführen :

132 Grm. Bernsteinsäure (erste Qualität) gaben 95 Grm. Bibrombernsteinsäure.

96 Grm. Bernsteinsäure (zweite Qualität) gaben 75 Grm. Bibrombernsteinsäure.

48 Grm. Bernsteinsäure (zweite Qualität) gaben 45 Grm. Bibrombernsteinsäure.

180 Grm. Bernsteinsäure (zweite Qualität) gaben 170 Grm. Bibrombernsteinsäure.

344 Grm. Bernsteinsäure (Gemisch) gaben 150 Grm. Bibrombernsteinsäure.

Neben der Bibrombernsteinsäure und einer reichlichen Menge von Bromwasserstoff wird stets mehr oder weniger Kohlensäure gebildet und eine beträchtliche Menge leicht löslicher Substanzen, die in dem flüssigen Theil des Röhreninhalts enthalten sind und deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Es entsteht aufserdem ein flüchtiger, stark zu Thränen reizender Körper und bei den meisten Darstellungen etwas Bromoform. Die Bildung des Bromoforms erklärt sich aus einer weitergehenden Zersetzung der Bibrombernsteinsäure. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs die Bibrombernsteinsäure beim Erhitzen mit Wasser und überschüssigem Brom in Bromoform, Kohlensäure und Bromwasserstoff zerfällt.

$$Θ_4H_4Br_2Θ_4 + 2 H_2Θ + 4 Br_2 = ΘHBr_3 + 3 ΘΘ_2 + 7 HBr.$$

In Betreff der Eigenschaften der Bibrombernsteinsäure ist den früheren Angaben Nichts zuzufügen. Einige Analysen, die zur Prüfung der Reinheit des zu den weiteren Versuchen verwendeten Productes ausgeführt wurden, gaben Zahlen, die mit den früher mitgetheilten übereinstimmen.

Salze der Bibrombernsteinsäure.

Von den Salzen der Bibrombernsteinsäure ist nur das Silbersalz von Perkin und Duppa analysirt worden. Im Uebrigen geben diese Chemiker noch an *):

„Wir haben die Salze nicht weiter eingehend untersucht. — Das Natronsalz ist leicht löslich und scheint Krystallwasser zu enthalten. — Das (saure **) Kalisalz ist ein weifses krystallinisches Salz, wenig löslich.“

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 132.

**) Die Originalabhandlung (Quart. Journ. of Chem. Soc. XIII, 104) führt dieses Salz als „saures“ auf.

Da ich beobachtet hatte, dafs alle bibrombernsteinsauren Salze beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Brommetall zersetzt werden, bot die Darstellung einiger reinen Salze besonderes Interesse.

Neutrales bibrombernsteinsaures Ammoniak wird bei langsamem Verdunsten in grofsen durchsichtigen Krystallen erhalten. Sie sind in Wasser sehr löslich und enthalten kein Krystallwasser.

I. 0,5792 Grm. gaben 0,3780 Platin.

II. 0,4208 „ „ 0,6076 Platinsalmiak.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_4H_4Br_2O_4$	276	89,04	—	—
$2\ NH_3$	34	10,96	11,07	10,99
	310	100,00.		

Neutrales bibrombernsteinsaures Natron. — Es ist in Wasser sehr löslich und bildet bei langsamem Verdunsten kleine undeutliche Krystalle. Aus siedendem Alkohol kann es umkrystallisirt werden und stellt dann grofse schön perlmutterglänzende Blättchen dar, die vier Molecule Krystallwasser enthalten und an trockener Luft allmälig verwittern. Die Analyse ergab :

1,5482 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,2888 Grm.

0,5794 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2592 schwefels. Natron.

0,3402 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3882 Bromsilber und 0,0052 Silber.

Daraus ergiebt sich :

lufttrockenes Salz :

	berechnet		gefunden
$C_4H_2Br_2Na_2O_4$	320	81,63	—
$4\ H_2O$	72	18,37	18,65
	392	100,00	

trockenes Salz :

	berechnet		gefunden
Θ_4	48	15,00	—
H_2	2	0,62	—
Br_2	160	50,00	49,64
Na_2	46	14,38	14,49
Θ_4	64	20,00	—
	320	100,00.	

Neutraler bibrombernsteinsaurer Kalk. — Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorcalciumlösung anfangs keinen Niederschlag; bald aber setzen sich kleine zu Sternen gruppirte Prismen ab. Aus der Lösung fällt Alkohol dasselbe Salz als weifsen krystallinischen Niederschlag.

Das lufttrockene Salz enthält zwei Molecule Krystallwasser, die es bei 100° nicht verliert.

Die Analysen gaben folgende Resultate :

I. Bei 100° getrocknetes Salz :

1. 0,2146 Grm. gaben 0,0820 schwefels. Kalk.
2. 0,4474 „ „ 0,1742 „ „

1. 1,1706 „ verloren bei 150° 0,1315 Wasser.
2. 1,7080 „ „ „ „ 0,1890 „

II. Bei 150° getrocknetes Salz :

1. 0,2484 Grm. gaben 0,1058 schwefels. Kalk.
   0,6196 „ mit Kalk verbrannt gaben 0,7283 Bromsilber und 0,0052 Silber.

2. 0,4378 Grm. gaben 0,2466 Kohlensäure u. 0,0305 Wasser.
   0,4771 „ „ 0,2088 schwefels. Kalk.
   0,5281 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,6052 Bromsilber und 0,0106 Silber.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen :

Für wasserhaltiges Salz (100°) :

	Theorie		Versuch 1.	Versuch 2.
C_4	48	13,71	—	—
H_2	2	0,57	—	—
Br_2	160	45,72	—	—
Ca_2	40	11,43	11,24	11,45
O_4	64	18,28	—	—
$2 H_2O$	36	10,29	11,28	11,07
	350	100,00.		

Für trockenes Salz (150°) :

	Theorie		Versuch 1.	Versuch 2.
C_4	48	15,29	—	15,36
H_2	2	0,64	—	0,77
Br_2	160	50,94	50,60	50,71
Ca_2	40	12,75	12,78	12,87
O_4	64	20,38	—	—
	314	100,00.		

Bibrombernsteinsaures Silber. — Weifser Niederschlag.

0,6840 Grm. gaben 0,8866 Chlorsilber und 0,0108 Silber.

	Theorie		Versuch
$C_4H_2Br_2O_4$	274	55,92	—
Ag_2	216	44,08	44,12
	490	100,00.	

Bibrombernsteinsaures Blei. — Das Ammoniaksalz fällt Bleizuckerlösung nicht; erst auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser körniger Niederschlag.

Saure Salze. — Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, saure Salze der Bibrombernsteinsäure darzustellen.

Das neutrale Natronsalz und ebenso das neutrale Ammoniaksalz lösen in der Kälte keine weitere Säure auf. Löst man aber durch Erwärmen eine äquivalente Menge Säure in einem der beiden Salse auf, so krystallisirt beim Erkalten dieser Säureüberschufs aus und die Lösung enthält neutrales Salz.

Setzt man zu einer Lösung des neutralen Kalksalzes einen Ueberschufs von Säure zu, indem man durch Erwärmen löst, und versetzt man dann mit Alkohol, so krystallisirt bei längerem Stehen neutrales Kalksalz aus. (Die oben unter Nr. 2 angeführten Bestimmungen des bei 150° getrockneten Kalksalzes und die Wasserbestimmung Nr. 2 beziehen sich auf so dargestelltes Salz.)

Bibrombernsteinsäure-Aethyläther : $\left.\begin{matrix} C_4H_2Br_2O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Man erhält diesen Aether leicht, wenn man Bibrombernsteinsäure in absolutem Alkohol löst, Salzsäure einleitet und dann mit Wasser fällt. Der Aether scheidet sich anfangs als Flüssigkeit aus, wird aber während des Waschens krystallinisch. Er kann aus Aether und Alkohol umkrystallisirt werden. Erhitzt man den Aether mit Wasser, so schmilzt er und destillirt mit den Wasserdämpfen über, während sich nur wenig auflöst. Durch Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man lange weifse Nadeln, durch Verdunsten der ätherischen grofse durchsichtige Prismen. Er schmilzt bei 58° und siedet unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von viel Bromwasserstoff bei 140 bis 150°.

Bei der Analyse wurde gefunden :

1.	0,2677 Grm.	gaben	0,2844 Kohlensäure	u.	0,0951 Wasser.
2.	0,2705 „	„	0,2858 „	„	0,0884 „
3.	0,3829 „	„	0,3988 „	„	0,1238 „
4.	0,3613 „	„	0,3711 „	„	0,1185 „

1. 0,2618 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,2864 Bromsilber und 0,0064 Silber.

2. 0,2956 Grm., mit Kalk verbrannt, gaben 0,3290 Bromsilber und 0,0076 Silber.

Daraus berechnet sich :

	Theorie		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
Θ_8	96	28,92	28,97	28,80	28,41	28,01
H_{12}	12	3,61	3,94	3,68	3,59	3,64
Br_2	160	48,19	48,38	49,26	—	—
Θ_4	64	19,28	—	—	—	—
	332	100,00.				

Wird Bibrombernsteinsäureäther in Alkohol gelöst und Ammoniak eingeleitet, so entsteht eine durch Wasser fällbare Flüssigkeit, die viel Stickstoff aber kein Brom enthält; wie es scheint ein äthylhaltiges Amid der Weinsäure.

Zersetzungen der Bibrombernsteinsäure.

Es wurde oben erwähnt, dafs alle bibrombernsteinsauren Salze beim Kochen ihrer wässerigen Lösung Zersetzung erleiden, indem stets Chlormetall gebildet wird. Die Natur der bei diesen Zersetzungen entstehenden Producte ist abhängig von der Natur der zur Zersetzung angewandten Base.

Man sieht von theoretischem Standpunkt aus die Möglichkeit von vier verschiedenen Zersetzungen der Bibrombernsteinsäure ein. Es können entweder beide Bromatome als Brommetall entzogen werden, oder es kann nur Ein Atom Brom austreten, während das andere der organischen Gruppe erhalten bleibt. In beiden Fällen kann das Brom entweder durch eine äquivalente Menge des Wasserrestes ($H\Theta$) ersetzt werden; oder aber, es kann in Verbindung mit der nöthigen Menge Wasserstoff geradezu als Bromwasserstoff austreten. Diese vier Zersetzungen werden ausgedrückt durch die Gleichungen :

I. $\Theta_4H_4Br_2\Theta_4 + H_2\Theta = HBr + \Theta_4H_5Br\Theta_5$ Monobromäpfelsäure.

II. $\Theta_4H_4Br_2\Theta_4 = HBr + \Theta_4H_3Br\Theta_4$ Monobrommaleïnsäure.

III. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = 2HBr + C_4H_6O_6$ Weinsäure.
IV. $C_4H_4Br_2O_4 = 2HBr + C_4H_2O_4$ (unbekannt.)

Die durch die letzte Zersetzungsgleichung ausgedrückte Reaction habe ich bei der Bibrombernsteinsäure bis jetzt nicht beobachtet. Sie findet, wie in der vorigen Mittheilung gezeigt wurde, bei der mit der Bibrombernsteinsäure homologen Bibrombrenzweinsäure gerade mit besonderer Leichtigkeit statt, und es wurde dort schon erwähnt, dafs die der Aconsäure entsprechende Verbindung in der Familie der Bernsteinsäure bis jetzt fehlt.

Die durch die *erste* der vier mitgetheilten Gleichungen ausgedrückte Zersetzung der Bibrombernsteinsäure tritt ein, wenn das Natronsalz dieser Säure mit Wasser gekocht wird. Durch Kochen des Barytsalzes dagegen läfst sich die durch die *zweite* Zersetzungsgleichung ausgedrückte Reaction verwirklichen. Die *dritte* Gleichung endlich drückt die von Perkin und Duppa zuerst beobachtete Zersetzung aus, welche die Bibrombernsteinsäure beim Kochen ihres Silbersalzes mit Wasser erleidet, und ich werde nachher zeigen, dafs eine entsprechende Zersetzung auch stattfindet, wenn Bibrombernsteinsäure mit Kalk gekocht wird.

Bei den meisten dieser Zersetzungen der Bibrombernsteinsäure verlaufen übrigens mehrere Reactionen gleichzeitig, und man erhält neben dem nach einer der vier aufgeführten Gleichungen entstandenen Hauptproducte noch ein nach einer der anderen Gleichungen entstandenes Nebenproduct.

Zersetzung des bibrombernsteinsauren Natrons. — Wenn Bibrombernsteinsäure in der Kälte mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Lösung dann gekocht wird, so entsteht rasch Chlornatrium und die Flüssigkeit wird sauer. Man engt die Flüssigkeit durch Kochen ein, bis sie beim Erkalten zu einem Brei

feiner Krystalle erstarrt; man prefst die Krystalle aus, wascht mit Alkohol und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren.

Das so erhaltene Natronsalz wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab :

I. Natronsalz aus Bernstein-Bibrombernsteinsäure *) :

1. 0,6585 Grm. gaben 0,4832 Kohlensäure u. 0,1128 Wasser.
2. 0,7835 Grm., mit Kalk verbrannt, gaben 0,6265 Bromsilber.
3. 0,3379 Grm. gaben 0,1047 schwefels. Natron.

II. Natronsalz aus Fumar-Bibrombernsteinsäure :

1. 0,3576 Grm. gaben 0,2704 Kohlensäure u. 0,0632 Wasser.
2. 0,3144 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,2482 Bromsilber und 0,0031 Silber.

Die aus diesen Daten hergeleiteten Procentzahlen führen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu der Formel : $\mathrm{C_4H_4BrNaO_5}$.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_4	48	20,42	20,01	20,62
H_4	4	1,70	1,90	1,96
Br	80	34,04	34,69	34,33
Na	23	9,79	10,03	—
O_5	80	34,04	—	—
	235	100,00.		

Nach den Analysen kann dieses Salz demnach als *saures monobromäpfelsaures Natron* betrachtet werden, und ich glaube, dafs es in der That als ein bromhaltiger Abkömmling der Aepfelsäure angesehen werden mufs, insofern es, wie gleich gezeigt werden soll, beim Kochen mit Kalk ein Salz liefert von der Zusammensetzung des weinsauren Kalks.

---

*) Die Namen Bernstein-Bibrombernsteinsäure und Fumar-Bibrombernsteinsäure sollen nur daran erinnern, auf welche Weise die zu dem betreffenden Versuch verwendete Bibrombernsteinsäure dargestellt war.



Das *saure monobromäpfelsaure Natron* wird, je nach den Bedingungen unter welchen es krystallisirt, in sehr verschiedenen Formen erhalten. Bei der ersten Darstellung erhält man gewöhnlich einen aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Beim Umkrystallisiren werden entweder, und zwar beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung, aus kleinen Schuppen bestehende Warzen, oder aber, bei langsamem Verdunsten, grofse durchsichtige strahlig-gruppirte Nadeln erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Wird der Lösung des sauren monobromäpfelsauren Natrons unter fortwährendem Kochen so lange Kalkwasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, so scheidet sich unter Stöfsen ein weifses krystallinisches Pulver aus. Dieses wurde mit schwacher Essigsäure gewaschen, in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Ammoniak gefällt. Man erhielt so weifse Kryställchen, genau vom Ansehen des in entsprechender Weise aus Bibrombernsteinsäure direct dargestellten Kalksalzes, von welchem nachher die Rede sein soll. Die Krystalle wurden bei 200° getrocknet und analysirt.

0,3261 Grm. gaben 0,3010 Kohlensäure u. 0,0710 Wasser.

0,4008 Grm. gaben 0,2894 schwefels. Kalk.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel des *weinsauren Kalks* : $\Theta_4H_4Ca_2\Theta_6$:

	berechnet		gefunden
Θ_4	48	25,53	25,18
H_4	4	2,13	2,41
Ca_2	40	21,28	21,23
Θ_6	96	51,06	—
	188	100,00.	

Läfst man Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung des sauren monobromäpfelsauren Natrons einwirken, so entsteht *Bernsteinsäure*. Man übersättigt die alkalische Lösung mit

Salzsäure, dampft ein, zieht mit Aether aus und krystallisirt aus Wasser um.

0,2268 Grm. der so dargestellten und bei 100° getrockneten Bernsteinsäure gaben 0,3366 Kohlensäure und 0,1084 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_4	48	40,68	40,48
H_6	6	5,08	5,31
O_4	64	54,24	—
	118	100,00.	

Wird die Lösung des sauren Natronsalzes mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so entsteht ein sehr lösliches Salz. Man kann bis zur Syrupconsistenz eindampfen, ohne dafs sich Krystalle bilden, und man erhält selbst beim Verdunsten über Schwefelsäure eine fast unkrystallinische Masse. Das Verhalten dieses neutralen Salzes zu Silberlösung macht es wahrscheinlich, dafs die im sauren Salz enthaltene Monobromäpfelsäure während des Neutralisirens durch Wasserverlust in Monobrommaleïnsäure übergeht. Derselbe Uebergang scheint stets stattzufinden, wenn das saure Natronsalz durch Neutralisation mit irgend einer Base in neutrales Salz verwandelt wird. Ich will die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen nachher gelegentlich mittheilen. Dieser Uebergang erklärt auch, warum durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das saure Natronsalz Bernsteinsäure entsteht.

Durch doppelte Zersetzung kann aus dem sauren monobromäpfelsauren Natron ein Bleisalz dargestellt werden, welches die Zusammensetzung des *monobromäpfelsauren Blei's* besitzt und das auch in seinen Eigenschaften von dem aus Brommaleïnsäure dargestellten Bleisalz verschieden zu sein scheint. Wird nämlich die wässerige Lösung des sauren Natronsalzes mit Bleizuckerlösung vermischt, so scheidet sich ein weifses amorphes Pulver aus, das selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist, aber aus heifser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden kann.

Die Analyse des amorphen und über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

0,3802 Grm. gaben 0,1624 Kohlensäure u. 0,0257 Wasser.

0,2426 Grm. gaben 0,0900 Bromsilber u. 0,0117 Silber.

0,4702 Grm. gaben 0,3413 schwefels. Blei.

Die Analysen sind mit Präparaten von drei verschiedenen Darstellungen angestellt.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel des neutralen bromäpfelsauren Blei's.

	berechnet		gefunden
C_4	48	11,49	11,64
H_8	8	0,71	0,75
Br	80	19,14	19,36
Pb_2	207	49,28	49,59
O_5	80	19,14	—
	418	100,00.	

Bei einer anderen Darstellung war ein krystallinisches und wasserhaltiges Salz erhalten worden, welches bei 170° 4,94 pC. Wasser verlor und in diesem getrockneten Zustand 49,72 pC. Blei gab.

0,5620 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,0278, entsprechend 4,94 pC.

0,5141 Grm. bei 170° getrocknet gaben 0,3742 schwefels. Blei.

Die Formel : $\mathrm{C_4H_8BrPb_2O_5} + \mathrm{H_2O}$ verlangt 4,11 pC. Wasser.

Ob die *Monobromäpfelsäure* im freien Zustand darstellbar ist, kann ich noch nicht angeben. Ich habe aus dem sauren Natronsalz durch Salzsäure und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff eine Säure erhalten, die der nachher zu besprechenden Brommaleïnsäure sehr ähnlich sieht; ich habe diese Säure aber bis jetzt nicht näher untersucht.

Zersetzung des bibrombernsteinsauren Baryts. — Wenn Bibrombernsteinsäure kalt mit Baryt oder kohlensaurem Baryt neutralisirt und die so erhaltene Lösung des neutralen bibrom-

bernsteinsauren Baryts für sich gekocht wird, so wird die Flüssigkeit bald sauer und es scheidet sich während des Kochens eine geringe Menge eines weifsen pulverförmigen Salzes aus. Die hinlänglich eingedampfte Flüssigkeit liefert dann beim Erkalten ein in weifsen Warzen krystallisirendes Barytsalz. Dieses Salz ist unlöslich in Alkohol und kann so von Brombaryum befreit werden. Aus den Mutterlaugen fällt Alkohol noch weitere Mengen dieses Barytsalzes, das durch Umkrystallisiren aus Wasser in denselben warzenförmigen Krystallisationen erhalten wird. In den alkoholischen Flüssigkeiten bleibt endlich, neben Chlorbaryum, eine freie Säure, die bis jetzt nicht näher untersucht ist. Sie ist verschieden von Brommaleïnsäure, giebt wenigstens ein anderes in Wasser sehr lösliches Barytsalz, welches beim Verdunsten in Form fester glänzender Krusten erhalten wird, die in Alkohol unlöslich sind.

Das eben erwähnte, während des Kochens sich ausscheidende Pulver hat die Zusammensetzung des *weinsauren Baryts*. Es ist leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. Zur Reinigung wurde in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von essigsaurem Natron gefällt. Das so erhaltene Barytsalz enthält Ein Molecul Krystallwasser, welches es bei 200° verliert.

1,9742 Grm. bei 100° getrocknet verloren bei 200° 0,1176.

0,6046 Grm. bei 200° getrocknet gaben 0,3700 Kohlensäure u. 0,0884 Wasser.

0,3610 Grm. bei 200° getrocknet gaben 0,2964 schwefels. Baryt.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel des *neutralen weinsauren Baryts* : $C_4H_4Ba_2O_6 + H_2O$.

I. Wasserhaltiges Salz :

	berechnet		gefunden
$C_4H_4Ba_2O_6$	286	94,06	—
H_2O	18	5,94	5,95
	303	100,00	

II. Trockenes Salz :

	berechnet		gefunden
C_4	48	16,84	16,69
H_4	4	1,40	1,53
Ba_2	137	48,07	48,27
O_6	96	33,69	—
	285	100,00.	

Das Hauptproduct der Zersetzung des bibrombernsteinsauren Baryts ist das oben erwähnte weiſse warzenförmige Salz. Ich habe dieses Salz öfters dargestellt, häufig analysirt und zu einzelnen Bestimmungen durch mehrmaliges Krystallisiren möglichst gereinigt. Trotzdem gaben alle Analysen nur wenig befriedigende Resultate.

I. Barytsalz aus Bernstein-Bibrombernsteinsäure :

1. 0,7508 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,4730 Kohlensäure und 0,0806 Wasser.
2. 0,7798 Grm. (100°) gaben 0,4802 Kohlensäure u. 0,0842 Wasser.

1. 0,5570 Grm. gaben 0,3818 Bromsilber und 0,0026 Silber.
2. 0,9636 „ „ 0,6572 „ „ 0,0074 „
3. 1,1162 „ „ 0,7586 „ „ 0,0046 „

1. 0,6310 „ „ 0,2741 schwefels. Baryt.
2. 0,9458 „ „ 0,4091 „ „
3. 1,0491 „ „ 0,4471 „ „
4. 0,4624 „ „ 0,1958 „ „
5. 0,5357 „ „ 0,2254 „ „

II. Barytsalz aus Fumar-Bibrombernsteinsäure :

1. 1,0610 Grm. gaben 0,6782 Kohlensäure u. 0,1112 Wasser.

1. 0,6699 „ „ 0,4466 Bromsilber u. 0,0106 Silber.

1. 0,6718 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,2899 schwefelsauren Baryt.
2. 0,2533 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,1084 schwefelsauren Baryt.
3. 0,5555 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,2349 schwefelsauren Baryt.
4. 0,5140 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,2172 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Bestimmungen berechnen sich die folgenden Zahlen :

	I.					II.			
	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.
€	17,18	16,79	—	—	—	17,43	—	—	—
H	1,19	1,19	—	—	—	1,16	—	—	—
Br	29,51	29,59	29,22	—	—	29,53	—	—	—
Ba	25,53	25,41	25,06	24,90	24,74	25,38	25,17	24,85	24,84
Θ	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen stimmen nur wenig mit den aus der Formel des sauren monobrommaleïnsauren Baryts : $\mathrm{€_4H_2BrBaΘ_4}$ berechneten überein, sie nähern sich vielmehr denjenigen, die sich aus der Formel des sauren monobromäpfelsauren Baryts : $\mathrm{€_4H_4BrBaΘ_5}$ herleiten.

Brommaleïnsaurer Baryt			Bromäpfelsaurer Baryt		
$€_4$	48	18,28	$€_4$	48	17,11
H_2	2	0,76	H_4	4	1,42
Br	80	30,48	Br	80	28,52
Ba	68,5	26,09	Ba	68,5	24,44
$Θ_4$	64	24,39	$Θ_5$	80	28,51
	262,5	100,00		280,5	100,00.

Nichts desto weniger mufs das Salz seinen Eigenschaften nach als saures Barytsalz der Monobrommaleïnsäure betrachtet werden, und die geringe Uebereinstimmung der gefundenen Procentzahlen mit den aus der Formel hergeleiteten findet ihre Erklärung in den folgenden Betrachtungen und Thatsachen. Wenn der brommaleïnsaure Baryt Wasser enthält, so zeigt er die Zusammensetzung des bromäpfelsauren Baryts. Das zur Analyse verwendete Salz war bei 100^0 getrocknet; es entwich fortwährend Wasser, aber gleichzeitig, und zwar schon unter 100^0 auch etwas Brommaleïnsäure, die im anderen Theil des Trockenrohrs sogar krystallinisch erstarrte. Defshalb konnte das Salz nicht völlig getrocknet werden, und während einerseits Wasser zurückblieb, erlitt andererseits

ein Theil des Salzes Zersetzung unter Freiwerden von Brommaleïnsäure. Dazu kommt noch, dafs dem brommaleïnsauren Baryt hartnäckig etwas weinsaurer Baryt anhaftet, der selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nur unvollständig entfernt werden kann.

Der saure monobrommaleïnsaure Baryt wird stets in weifsen Warzen erhalten, die selbst unter dem Mikroscop nur krystallinische Structur, aber keine deutlichen Krystalle erkennen lassen. — Der brommaleïnsaure Baryt unterscheidet sich wesentlich von dem Natronsalz, welches oben als monobromäpfelsaures Natron beschrieben wurde. Während aus diesem leicht weinsaurer Kalk erhalten werden kann, giebt das Barytsalz beim Kochen mit überschüssigem Baryt oder Kalk nur neutrale Salze der Brommaleïnsäure, aber keine Weinsäure.

Bei einem quantitativen Versuch waren aus 100 Grm. Bibrombernsteinsäure 60 Grm. saurer brommaleïnsaurer Baryt erhalten worden; der Rechnung nach hätten 95 Grm. erhalten werden sollen.

Monobrommaleïnsäure. — Man erhält diese Säure aus dem oben beschriebenen Barytsalz, indem man eine zur völligen Zersetzung nicht ganz hinreichende Menge Schwefelsäure zusetzt, filtrirt, eindampft und den Rückstand mit Aether auszieht. Die Brommaleïnsäure krystallisirt leicht in grofsen aus prismatischen Krystallen bestehenden Halbkügelchen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich. Sie schmilzt bei 125 bis 126°, verliert bei etwa 150° Wasser und liefert dann eine bei etwa 212° überdestillirende angenehm riechende Flüssigkeit. Das Destillat besteht anfangs aus zwei Schichten, die sich bei ruhigem Stehen langsam, beim Schütteln rasch mischen; bald bilden sich einzelne Krystallgruppen und allmälig erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch.

Die Brommaleïnsäure zerfällt demnach bei der Destillation in Wasser und ein Anhydrid, die sich bald wieder vereinigen und von Neuem Brommaleïnsäure mit allen Eigenschaften der ursprünglich angewandten Säure erzeugen. Die Säure verhält sich also genau wie Maleïnsäure und mufs offenbar als bromhaltiger Abkömmling der Maleïnsäure und nicht etwa als Derivat der Fumarsäure betrachtet werden. Ganz dieselbe Säure wird auch erhalten, wenn man das saure Barytsalz bei gelinder Hitze destillirt.

Zur Analyse wurde entweder über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

I. Brommaleïnsäure aus saurem Barytsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure :

1. 0,8069 Grm. gaben 0,7315 Kohlensäure u. 0,1225 Wasser.
2. 0,3895 " " 0,3540 " " 0,0588 "
1. 0,4514 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,4190 Bromsilber u. 0,0110 Silber.
2. 0,2668 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,2512 Bromsilber u. 0,0046 Silber.
3. 1,0703 Grm., mit Kalk verbrannt, gaben 1,0177 Bromsilber u. 0,0125 Silber.

II. Brommaleïnsäure, destillirt :

1. 0,4098 Grm. gaben 0,3714 Kohlensäure u. 0,0616 Wasser.
1. 0,4006 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,3770 Bromsilber u. 0,0068 Silber.
2. 0,2968 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,2806 Bromsilber u. 0,0046 Silber.

III. Brommaleïnsäure durch Destillation des sauren Barytsalzes :

1. 0,2978 Grm. gaben 0,2661 Kohlensäure u. 0,0481 Wasser.
0,3580 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt, gaben 0,3322 Bromsilber u. 0,0060 Silber.

Die aus diesen Analysen hergeleiteten Zahlen führen zu der Formel : $C_4H_3BrO_4$.

	berechnet		gefunden I.			II.		III.
			1.	2.	3.	1.	2.	1.
$Ȼ_4$	48	24,62	24,73	24,78	—	24,72	—	24,36
H_8	3	1,54	1,68	1,68	—	1,67	—	1,79
Br	80	41,02	41,27	41,38	41,30	41,37	41,30	41,62
$Θ_4$	64	32,82	—	—	—	—	—	—
	195	100,00.						

Die Brommaleïnsäure liefert beim Kochen mit Kalk *keine* Weinsäure. Eben so wenig konnte aus irgend einem ihrer Salze weinsaurer Kalk erhalten werden.

Läfst man Natriumamalgam auf Brommaleïnsäure einwirken, so entsteht leicht Bernsteinsäure. Es gelang nicht, die Reduction bei Bildung von Maleïnsäure einzuhalten, was sich leicht daraus erklärt, dafs die Maleïnsäure mit ausnehmender Leichtigkeit in Bernsteinsäure übergeht.

0,2831 Grm. der so dargestellten Bernsteinsäure gaben 0,4173 Kohlensäure u. 0,1316 Wasser.

	Theorie		Versuch
$Ȼ_4$	48	40,68	40,20
H_6	6	5,08	5,16
$Θ_4$	64	54,24	—
	118	100,00.	

In der Hoffnung *Tribrombernsteinsäure* zu erhalten, habe ich Brom in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° auf Brommaleïnsäure einwirken lassen. Es wurde viel Bromwasserstoff gebildet, etwas Kohlensäure, eine Spur Bromoform und eine bromhaltige sehr zerfliefsliche Säure, die in kleinen Krystallen erhalten werden konnte.

0,7398 Grm. dieser Säure gaben 0,8992 Bromsilber u. 0,0076 Silber.

Nach dieser Brombestimmung scheint die Säure *Bibromweinsäure* zu sein, wenigstens verlangt die Formel: $Ȼ_4H_4Br_2Θ_6$:

berechnet : 51,95 pC. Brom
gefunden : 52,47 pC.

Die Bildung der Bibromweinsäure ist denkbar nach der Gleichung :

$$C_4H_3BrO_4 + 2 Br_2 + 2 H_2O = C_4H_4Br_2O_6 + 3 HBr.$$

Salze der Brommaleïnsäure. — Es wurde oben erwähnt, dafs aus saurem monobromäpfelsaurem Natron bisweilen Salze erhalten werden, die in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den entsprechenden aus Brommaleïnsäure dargestellten Salzen zusammenfallen. Einige dieser Salze sind im Folgenden gleichzeitig mit den aus Brommaleïnsäure dargestellten beschrieben.

Saures brommaleïnsaures Natron. — Das aus Brommaleïnsäure dargestellte saure Natronsalz bleibt beim Verdunsten als strahlige Krystallmasse, die dem durch Verdunsten krystallisirten sauren bromäpfelsauren Natron sehr ähnlich ist. Das Salz konnte nicht völlig rein erhalten werden, weil es, ähnlich wie der saure brommaleïnsaure Baryt, hartnäckig Wasser zurückhält. Die Analysen gaben Zahlen, die in der Mitte liegen zwischen den aus der Formel des sauren brommaleïnsauren und den aus der Formel des sauren bromäpfelsauren Natrons hergeleiteten. Es giebt beim Kochen mit Kalk keine Weinsäure.

Saurer brommaleïnsaurer Baryt. — Das aus Brommaleïnsäure dargestellte saure Barytsalz ist im Ansehen völlig identisch mit dem aus Bibrombernsteinsäure direct dargestellten Barytsalz.

1. 0,4728 Grm. gaben 0,2998 Kohlensäure u. 0,0520 Wasser.
1. 0,8218 „ „ 0,3532 schwefels. Baryt.
2. 0,8152 „ „ 0,3504 „ „

Die aus diesen Bestimmungen hergeleiteten Zahlen stimmen mit den früheren Analysen überein.

Es wurde gefunden :

	1.	2.
C	17,30	—
H	1,22	—
Ba	25,27	25,27.

Neutraler brommaleïnsaurer Baryt. — Ich habe dieses Salz einerseits aus Brommaleïnsäure und andererseits aus dem aus Bibrombernsteinsäure direct erhaltenen sauren Barytsalz dargestellt. Beide Darstellungen geben genau dasselbe Salz. Es wird beim Erkalten und bei langsamem Verdunsten als weifse, aus kleinen Krystallen bestehende leichte Masse erhalten. Es hält hartnäckig etwas Wasser zurück.

I. *Aus Brommaleïnsäure* (bei 150° getrocknet) :

0,4123 Grm. gaben 0,2168 Kohlensäure u. 0,0164 Wasser.

0,3386 Grm., mit Kalk verbrannt, gaben 0,1675 Bromsilber u. 0,0138 Silber.

0,1981 Grm. gaben 0,1399 schwefels. Baryt.

II *Aus saurem Barytsalz.*

1. Bei 100° getrocknet :

0,3694 Grm. gaben 0,1940 Kohlensäure u. 0,0229 Wasser.

0,4221 „ „ 0,2273 Bromsilber u. 0,0097 Silber.

0,4968 „ „ 0,3477 schwefels. Baryt.

2. Bei 150° getrocknet :

0,6770 Grm. gaben 0,3534 Kohlensäure u. 0,0324 Wasser.

0,5466 „ „ 0,3065 Bromsilber u. 0,0076 Silber.

0,3082 „ „ 0,2172 schwefels. Baryt.

3. 0,3894 „ „ 0,2752 „ „

Diese Analysen führen zu der Formel : $C_4HBrBa_2O_4$.

	berechnet		gefunden			
			I.	II, 1.	II, 2.	II, 3.
C_4	48	14,54	14,33	14,32	14,24	—
H	1	0,30	0,44	0,69	0,53	—
Br	80	24,24	24,06	24,14	24,85	—
Ba_2	137	41,52	41,53	41,14	41,43	41,55
O_4	64	19,40	—	—	—	—
	330	100,00.				

Neutraler brommaleïnsaurer Kalk. — Das aus Brommaleïnsäure dargestellte neutrale Kalksalz wird in kleinen weifsen Warzen erhalten. Das lufttrockene Salz enthält 2 Molecule Krystallwasser ($2\ H_2\Theta$); es verliert die Hälfte beim Stehen über Schwefelsäure, bei 150° wird es wasserfrei. Das trockene und das über Schwefelsäure halb entwässerte Salz ziehen beim Stehen an der Luft wieder Feuchtigkeit an, bis das Salz wieder zwei Molecule Wasser enthält.

0,2950 Grm., bei 150° getrocknet, gaben 0,1748 schwefels. Kalk.

Die Formel : $\Theta_4HBrCa_2\Theta_4$ verlangt 17,17 pC. Ca.
gefunden 17,38 pC.

0,9724 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,1882 Wasser.

Die Formel : $\Theta_4HBrCa_2\Theta_4 + 2\ H_2\Theta$ verlangt 13,39 pC. Wasser.
gefunden 14,21 pC.

0,3720 Grm. lufttrocken verloren über Schwefelsäure 0,0320 Wasser, entsprechend 8,6 pC.; die Formel verlangt 6,6 pC.

0,2229 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,1220 schwefels. Kalk, entsprechend 16,10 pC. Calcium; die Formel: $\Theta_4HBrCa_2\Theta_4 + H_2\Theta$ verlangt 15,98 pC.

Brommaleïnsaures Blei. — Brommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen schweren weifsen Niederschlag, der in heifsem Wasser etwas löslich ist, beim Erkalten amorph ausfällt aber bald krystallinisch wird. Das Salz enthält in lufttrockenem Zustand ein Molecul Krystallwasser, hat also die Zusammensetzung des monobromäpfelsauren Blei's, aber es verliert dieses Wasser bei 170°.

0,5872 Grm. lufttrocken gaben 0,4276 schwefels. Bleioxyd, entsprechend 49,75 pC. Blei.

Die Formel : $\Theta_4HBrPb_2\Theta_4 + H_2\Theta$ verlangt 49,28 pC.

0,4946 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,0200 Wasser, entsprechend 4,04 pC. Wasser.

Die Formel : $\Theta_4HBrPb_2\Theta_4 + H_2\Theta$ verlangt 4,30 pC.

Brommaleïnsaures Silber. — Die wässerige Lösung der Brommaleïnsäure fällt salpetersaures Silberoxyd nicht; neutralisirt man erst mit Ammoniak, so entsteht ein weifser käsiger Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist.

Beim Erkalten krystallisirt das Silbersalz in weifsen Nadeln. Destillirte Brommaleïnsäure verhält sich ebenso.

Dasselbe Silbersalz entsteht auch aus saurem bromäpfelsaurem Natron. Die wässerige Lösung dieses Salzes fällt Silberlösung nicht; neutralisirt man aber mit Ammoniak, so verhält sich die Lösung genau wie brommaleïnsaures Ammoniak.

Das brommaleïnsaure Silber ist ausgezeichnet durch seine grofse Beständigkeit. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird nur wenig Bromsilber gebildet.

1. Silbersalz aus Brommaleïnsäure umkrystallisirt über Schwefelsäure getrocknet :

0,4895 Grm. gaben 0,2076 Kohlensäure u. 0,0152 Wasser.

0,2802 „ „ 0,1484 Silber.

2. Silbersalz aus saurem bromäpfelsaurem Natron, umkrystallisirt, bei 100° getrocknet.

0,6126 Grm. gaben 0,2563 Kohlensäure u. 0,0185 Wasser.

0,4320 „ „ 0,2928 Chlorsilber u. 0,0054 Silber.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel :

$$\mathrm{C_4HBrAg_2O_4}.$$

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
C_4	48	11,73	11,57	11,41
H	1	0,25	0,34	0,33
Br	80	19,56	—	—
Ag_2	216	52,81	52,97	52,26
O_4	64	15,65	—	—
	409	100,00.		

Die Monobrommaleïnsäure scheint ein saures Silbersalz zu bilden. Wird nämlich das neutrale Salz mit überschüssiger Säure eingedampft und der Säureüberschufs durch Aether entzogen, so bleibt ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches durch Verdunsten der Lösung in kleinen Kryställchen erhalten werden kann.

Doppelsalze der Brommaleïnsäure. — Durch Neutralisation des aus Brommaleïnsäure dargestellten sauren Natronsalzes mit Kalk und Eindampfen der Lösung wurden kleine weifse Warzen erhalten.

Das lufttrockene Salz verlor bei 200° 12,20 pC. Wasser; das bei 200° getrocknete Salz gab mit Schwefelsäure geglüht 60,2 pC. schwefelsaure Salze und 10,07 pC. Calcium. Diese Bestimmungen genügen, um zu zeigen, dafs das Salz ein nach der Formel : $G_4HBrCaNaO_4 + 2 H_2O$ zusammengesetztes Doppelsalz ist. Diese Formel verlangt 13,24 pC. Wasser, 59,0 pC. schwefelsaure Salze, 8,48 pC. Calcium.

Doppelsalze von demselben Aussehen werden auch erhalten, wenn saures bromäpfelsaures Natron mit Kalk, wenn saures brommaleïnsaures Natron mit Baryt, oder wenn saurer brommaleïnsaurer Baryt mit Natron neutralisirt wird.

Zersetzung des bibrombernsteinsauren Kalks. — Wenn eine neutrale Lösung von bibrombernsteinsaurem Kalk gekocht wird, so wird die Flüssigkeit rasch sauer. Setzt man dann der siedenden Lösung so lange kohlensauren Kalk oder besser Kalkwasser zu, bis sie bei fortgesetztem Kochen nicht mehr sauer wird, so scheidet sich unter Stofsen ein weifses krystallinisches Pulver aus, welches die Zusammensetzung des *weinsauren Kalkes* zeigt. Die Mutterlauge enthält dann noch ein sehr lösliches Kalksalz, welches aus der concentrirten Flüssigkeit in feinen Nadeln krystallisirt. Ich habe mich bis jetzt mit der Untersuchung dieses löslichen Kalksalzes nicht weiter aufgehalten. Die folgenden Bestimmungen zeigen, dafs es die Zusammensetzung des *sauren* monobromäpfelsauren Kalkes besitzt, dafs also ein Theil der Bibrombernsteinsäure beim Kochen mit Kalk dieselbe Zersetzung erleidet, die durch Einwirkung von Natron oder von Baryt stattfindet. Ob dieses Salz dem sauren monobromäpfel-

sauren Natron oder vielleicht dem sauren brommaleïnsauren Baryt entspricht, mufs vorerst unentschieden bleiben.

1.	0,3534 Grm.	gaben	0,2531 Bromsilber u. 0,0071 Silber.	
1.	0,2345 „	„	0,0692	schwefels. Kalk.
2.	0,2577 „	„	0,0770	„ „
3.	0,1103 „	„	0,0319	„ „

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
C_4	48	20,69	—	—	—
H_4	4	1,73	—	—	—
Br	80	34,48	31,91	—	—
Ca	20	8,62	8,68	8,78	8,50
O_5	80	34,48	—	—	—
	232	100,00.			

Die eben besprochene Zersetzung des bibrombernsteinsauren Kalkes macht es leicht, gröfsere Mengen von künstlichem weinsaurem Kalk darzustellen; man erhält indefs nie mehr als etwa $^1/_3$ der aus der Zersetzungsgleichung berechneten Menge.

Die Natur der aus der Bibrombernsteinsäure, sei es durch Zersetzung des Silbersalzes oder durch Kochen mit Kalk, entstehenden Weinsäure hat meine Aufmerksamkeit längere Zeit in Anspruch genommen.

Ich hatte früher schon angegeben *), dafs die aus dem Silbersalz dargestellte Säure optisch unwirksam ist, und ich hatte sie später **), in Uebereinstimmung mit Pasteur ***), der die von Perkin und Duppa dargestellte Säure untersucht hatte, für Traubensäure gehalten, wesentlich des optischen Verhaltens wegen und weil die freie Säure in wasserhaltigen und etwas verwitternden Prismen krystallisirt, deren

*) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 125.

**) Répertoire de Chimie pure II, 421.

***) Daselbst II, 419.

Krystallform, so weit diefs ohne Messung beurtheilt werden kann; dieselbe ist, wie die der gewöhnlichen Traubensäure. Nach meinen neueren Versuchen scheint indefs die künstlich aus Bernsteinsäure oder aus Fumarsäure dargestellte Traubensäure mit der natürlichen Traubensäure nicht vollständig identisch zu sein. Sie giebt, wie die gewöhnliche Traubensäure, mit Kalksalzen, selbst mit Gypslösung, einen weifsen Niederschlag, der aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann, der sich in Salzsäure leicht löst und durch Ammoniak aus dieser Lösung krystallinisch gefällt wird. Aber der aus siedendem Wasser krystallisirte künstliche traubensaure Kalk hat andere Krystallform und anderen Wassergehalt, als das auf dieselbe Weise dargestellte Kalksalz der natürlichen Traubensäure.

Wird nämlich das aus Bibrombernsteinsäure durch Kochen mit Kalk erhaltene schwerlösliche Kalksalz aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man durchsichtige würfelförmige Krystalle, die *drei* Molecule Krystallwasser enthalten. Das Kalksalz der gewöhnlichen Traubensäure krystallisirt aus siedendem Wasser in Form kleiner weifser Prismen, die *vier* Molecule Krystallwasser enthalten.

Aller aus Bibrombernsteinsäure dargestellte und aus siedendem Wasser krystallisirte traubensaure Kalk zeigt dieselbe Krystallform und denselben Wassergehalt. Die aus Bernsteinsäure und die aus Fumarsäure dargestellte Bibrombernsteinsäure verhalten sich völlig gleich. Die Kalksalze sind identisch, gleichgültig, ob Bibrombernsteinsäure direct mit Kalk zersetzt, oder ob saures monobromäpfelsaures Natron mit Kalk gekocht wird, oder endlich, ob die durch Zersetzung des bibrombernsteinsauren Silbers erhaltene Traubensäure durch ein Kalksalz gefällt wird.

Der künstliche traubensaure Kalk verliert wie das Kalksalz der natürlichen Traubensäure sein Krystallwasser bei

180 bis 200°. Die so getrockneten Kalksalze zeigen dieselbe Zusammensetzung.

Wird künstlicher traubensaurer Kalk in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, so erhält man kleine prismatische Krystalle vom Ansehen des ebenso dargestellten gewöhnlichen traubensauren Kalks und die wie dieser *vier* Molecule Krystallwasser enthalten.

Wenn künstlicher traubensaurer Kalk aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt und ebenso wenn er bei 200° getrocknet war, so behält er dennoch die Eigenschaft bei, aus siedendem Wasser in würfelförmigen Krystallen zu krystallisiren, die nur drei Molecule Krystallwasser enthalten.

Der künstlich dargestellte traubensaure Kalk ist endlich in Wasser etwas löslicher, als das Kalksalz der gewöhnlichen Traubensäure.

Aus 2200 CC. siedender Lösung wurden beim Erkalten 1,7748 Grm. künstlicher traubensaurer Kalk erhalten. 6500 CC. siedender Lösung gaben beim Erkalten 2,2418 Grm. gewöhnlichen traubensauren Kalks.

Wasserbestimmungen des aus siedendem Wasser krystallisirten traubensauren Kalks.

1. Aus Fumar-Bibrombernsteinsäure mit Kalk :

   0,8238 Grm. verloren bei 180° 0,1930 Wasser, entsprechend 23,45 pC.

2. Aus Bernstein-Bibrombernsteinsäure mit Kalk :

   1,5020 Grm. verloren bei 200° 0,3384 Wasser, entsprechend 22,53 pC.

3. Aus der durch Zersetzung des bibrombernsteinsauren Silbers erhaltenen Säure :

   1,7748 Grm. verloren bei 200° 0,4494 Wasser, entsprechend 21,72 pC.

4. Kalksalz der gewöhnlichen Traubensäure :

   0,8164 Grm. verloren bei 200° 0,2284 Wasser, entsprechend 27,97 pC.

   2,2418 Grm. verloren bei 200° 0,6190 Wasser, entsprechend 27,61 pC.

5. **Künstlicher traubensaurer Kalk aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt :**

   1,1622 Grm. verloren bei 200° 0,3204 Wasser, entsprechend 27,57 pC.

Der Wassergehalt berechnet sich :

aus $C_4H_4Ca_2O_6 + 3\,H_2O$ . . . 22,31 pC.;
aus $C_4H_4Ca_2O_6 + 4\,H_2O$ . . . 27,69 pC.

Bei der Analyse des bei 200° getrockneten traubensauren Kalks wurden gefunden :

1. **Aus Fumar-Bibrombernsteinsäure mit Kalk :**

   0,3356 Grm. gaben 0,3136 Kohlensäure u. 0,0698 Wasser.

   0,2470 „ „ 0,1788 schwefels. Kalk :

2. **Aus der durch Zersetzung von bibrombernsteinsaurem Silber erhaltenen Säure :**

   0,6142 Grm. gaben 0,4494 schwefels. Kalk.

3. **Aus monobromäpfelsaurem Natron mit Kalk.**

   Die Resultate der S. 362 mitgetheilten Analysen sind der Vergleichung wegen hier wiederholt.

	berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.
C_4	48	25,53	25,49	—	25,18
H_4	4	2,13	2,31	—	2,41
Ca_2	40	21,28	21,29	21,52	21,23
O_6	96	51,06	—	—	—
	188	100,00.			

Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, die künstliche Traubensäure in zwei Componenten zu spalten; ich habe dazu das Natron-Ammoniaksalz und das Cinchonicinsalz in Anwendung gebracht.

Ich lege auf diese mifslungenen Spaltungsversuche vorerst nur wenig Werth, weil zu denselben nur verhältnifsmäfsig kleine Mengen der Säure verwendet wurden. Dagegen bestimmt mich die constante Verschiedenheit, die der aus siedendem Wasser krystallisirte künstliche traubensaure Kalk, in Krystallform und Wassergehalt, von dem

ebenso dargestellten gewöhnlichen traubensauren Kalk zeigt, die künstliche Traubensäure, vorerst wenigstens, für von der gewöhnlichen Traubensäure verschieden zu halten.

Schliefslich mufs ich meinem Assistenten, Hrn. E. Linnemann, meinen Dank ausdrücken für die werthvolle Hülfe, die er mir bei Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche geleistet hat.

Reduction des Propylglycols und Butylglycols zu Propylalkohol und Butylalkohol;

von *A. Wurtz* *).

Es ist lange bekannt, dafs die Jodwasserstoffsäure auf die Salpetersäure und die Schwefelsäure reducirend einwirkt, und speciell die letztere Säure unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Jod zu schwefliger Säure umgewandelt wird. Lautemann hat zuerst gezeigt, dafs die Jodwasserstoffsäure auch auf organische Säuren reducirend einwirken kann und die Milchsäure z. B. zu Propionsäure umwandelt :

$$\Theta_3H_6\Theta_3 + 2\,HJ = \Theta_3H_6\Theta_2 + H_2\Theta + J_2.$$

Es steht nun die Milchsäure zu der Propionsäure in derselben Beziehung, wie das Propylglycol zu dem Propylalkohol. Es liefs sich somit hoffen, dafs auch das Propyl-

---

*) Ann. chim. phys [3] LXIII, 124.

glycol durch Jodwasserstoffsäure reducirt werden möge. Der Versuch hat gezeigt, dafs diefs in der That der Fall ist.

Erhitzt man Propylglycol mit überschüssig zugesetzter sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure während einiger Stunden im Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge des Freiwerdens von Jod stark braun. Neutralisirt man sie dann mit Kali und unterwirft sie der Destillation, so geht zugleich mit dem Wasser eine specifisch schwerere ätherartige Flüssigkeit über. Die letztere ergab, nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium rectificirt, die Zusammensetzung des Jodpropyls $\mathrm{\Theta_3H_7J}$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	20,8	21,1
Wasserstoff	4,2	3,9
Jod	—	75,0
		100,0.

Die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Propylglycol erhaltene ätherartige Flüssigkeit war also Jodpropyl. Diese Jodverbindung siedet bei 93°, bei 764,5^{mm} Barometerstand. Das spec. Gewicht wurde für 0° = 1,725 gefunden. Sie entsteht in Folge zweifacher Einwirkung : Reduction des Propylglycols zu Propylalkohol, und Umwandlung des letzteren zu Jodpropyl in Folge weiterer Einwirkung der Jodwasserstoffsäure :

$$\underset{\text{Propylglycol}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta_3H_6}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_2}} + \mathrm{H_2J_2} = \underset{\text{Propylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta_3H_7}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta}} + \mathrm{H_2\Theta} + \mathrm{J_2};$$

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta_3H_7}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta}} + \mathrm{HJ} = \underset{\text{Jodpropyl.}}{\mathrm{\Theta_3H_7J}} + \mathrm{H_2\Theta}.$$

Giebt man zu, dafs diese Einwirkungen nach einander stattfinden, so besteht also die erstere einfach in einer Reduction des Propylglycols zu Propylalkohol; es wird bei ihr das Radical Propylen $(\mathrm{\Theta_3H_6})''$ zu dem Radical $(\mathrm{\Theta_3H_7})'$, durch Zufügen von 1 At. Wasserstoff zum ersteren, umgewandelt.

Bekanntlich hat Lourenço*) ein hübsches Verfahren kennen gelehrt, den einfach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther zu Propylglycol und den einfach-chlorwasserstoffsauren Glyçoläther zu gewöhnlichem Alkohol umzuwandeln. Dieses Verfahren besteht darin, in diesen chlorwasserstoffsauren Aetherarten durch Zusammenbringen derselben mit Natriumamalgam und Wasser das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen. Es weicht wesentlich von dem in der vorliegenden Mittheilung beschriebenen ab; Lourenço's Verfahren beruht auf umgekehrter Substitution, das meinige auf Reduction. In beiden Fällen ist das Resultat dasselbe, und man geht von einem complicirteren Typus zu einem einfacheren über.

Das umgekehrte Problem, die Umwandlung der Glycole zu Glycerinen, hat mich lange beschäftigt. Ich hatte gehofft, diese Umwandlung zu bewirken durch Darstellung eines gechlorten oder gebromten Glycols oder eines gechlorten oder gebromten chlorwasserstoffsauren Glycoläthers, und nachherige Behandlung dieser Verbindungen mit Silberoxyd oder essigsaurem Silber oder essigsaurem Kali. Die genannten gechlorten oder gebromten Verbindungen würden zu Glycerinen umgewandelt in Folge einer ähnlichen Einwirkung, wie die ist, mittelst welcher man die Monochloressigsäure zu Glycolsäure umwandeln kann:

$$\underset{\text{Gebromtes Propylglycol}}{C_3H_7BrO_2} + AgHO\,^{**)} = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + AgBr;$$

$$\underset{\text{Gebromter bromwasserstoffs. Propylglycoläther.}}{C_3H_6Br_2O} + 2\,AgHO = \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3} + 2\,AgBr.$$

Bis jetzt sind die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche vergeblich gewesen; ich habe die gebromten Verbindungen, um die es sich handelt, nicht darstellen können.

*) Compt. rend. LII, 1048 (Ann. Chem. Pharm. CXX, 89).

**) Anstatt $Ag_2O + H_2O$.

Ich will zum Schlusse noch anführen, dafs ich durch Erhitzen von Butylglycol mit Jodwasserstoffsäure wirklich Jodbutyl erhalten habe, in ganz analoger Weise wie diefs im Vorstehenden für die Darstellung von Jodpropyl aus Propylglycol angegeben ist. Die für dieses Jodbutyl gefundene Zusammensetzung entsprach der Formel Є_4H_9J :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	25,1	25,8
Wasserstoff	5,1	4,9
Jod	—	69,3.

Was das Aethylglycol betrifft, so wird es durch Jodwasserstoffsäure nicht reducirt; Simpson hat nämlich gezeigt, dafs es bei Einwirkung dieser Säure zu Jodäthylen wird, gemäfs der Gleichung :

$$\text{Є}_2H_6\Theta_2 + 2\,HJ = 2\,H_2\Theta + \text{Є}_2H_4J_2.$$

Ueber die Darstellung von Chlor- und Bromcyan; von *Langlois* *).

Chlor und Brom wirken auf concentrirtes wässeriges Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur rasch ein, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, Verflüchtigung ammoniakalischer Dämpfe und Ausscheidung einer schwarzbraunen Substanz. Kühlt man das die Lösung enthaltende Gefäfs durch Umgeben mit Eis ab, so erfolgt die Einwirkung ohne erhebliche Bräunung der Flüssigkeit langsamer, entsprechend der Gleichung :

$$2\,Cl + KCy = CyCl + KCl \text{ o. } 2\,Br + KCy = CyBr + KBr.$$

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] LXI, 480.



Zur *Darstellung von flüchtigem Chlorcyan* leitet man gewaschenes Chlorgas in eine Lösung von 1 Th. Cyankalium in 2 Th. Wasser, welche sich in einem mit Eis kalt gehaltenen geräumigen Kolben befindet, der einerseits mit dem Chlorentwickelungs-Apparat, andererseits mit einer weiten, geschmolzenes Chlorcalcium enthaltenden Röhre und dann mit einer in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz tauchenden U-Röhre in Verbindung steht. In letzterer verdichtet sich der gröfste Theil des entstehenden Chlorcyans zu farblosen Nadeln; was von demselben in der Flüssigkeit im Ballon absorbirt bleibt, treibt man, nach Unterbrechung der Verbindung des Chlorentwickelungs-Apparats mit dem Ballon, durch Umgeben des letzteren mit Wasser von 40 bis 50° aus.

Zur *Darstellung von Bromcyan* setzt man zu der Lösung von 1 Th. Cyankalium in 2 Th. Wasser, welche sich in einer mit Eis kalt gehaltenen tubulirten Retorte befindet, tropfenweise gleichfalls auf 0° abgekühltes Brom. Jeder Tropfen Brom bringt Zischen in der Flüssigkeit hervor, und an der Oberfläche derselben bilden sich kleine Krystalle, anscheinend eine beim Erwärmen sich leicht zersetzende Verbindung von Bromcyan mit Bromkalium. Nach Zusatz der zur Zersetzung des Cyankaliums fast nöthigen Menge Brom erwärmt man die Retorte, nach Verschlufs des Tubulus mit einem Glasstopfen, in Wasser von 60 bis 65°, wo sich bald in dem Hals würfel- und nadelförmige Krystalle von Bromcyan verdichten, das man durch Erwärmen des Halses in eine mit Eis gekühlte Vorlage übergehen läfst, wo es nun nadelförmig erstarrt. So läfst sich Bromcyan rasch und reichlich darstellen.

Ausgegeben den 9. December 1861.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

II. SUPPLEMENTBAND.

(MIT VIER FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1862 u. 1863.

Inhaltsanzeige des II. Supplementbandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

II. Supplementbandes erstes Heft.

Ueber die Respiration;

von Dr. *Max Pettenkofer* *).

1. Einleitung.

Die Arbeiten von Bischoff und Voit über die Ernährung des Fleischfressers haben neben vielem anderen Wichtigen und Werthvollen auch die Thatsache constatirt und zur Ueberzeugung gemacht, dafs die Bestandtheile der aufgenommenen Nahrung, welche unter verschiedenen Umständen durch Haut und Lungen entweichen, nicht ohne Fehler berechnet werden können, sondern dafs sie durch den quantitativen Versuch für alle einzelnen Fälle mit derselben Sorgfalt ermittelt werden müssen, wie die Ausscheidung des Stickstoffes im Harne. Man kann allerdings durch die Wage den Gesammtverlust des Körpers an die Atmosphäre bestimmen; da dieser Verlust aber nicht durch *einen* Stoff,

*) Die Beschreibung des grofsartigen Apparates, welcher in diesem Augenblicke zu einer Reihe von Versuchen über die Respiration in dem physiologischen Institute in München dient, dürfte für viele Chemiker schon der Methode der Bestimmung der Respirationsproducte wegen von Interesse sein; sie soll zunächst dazu dienen, die neuen und merkwürdigen Resultate in einer sich anschliefsenden Abhandlung der Herren Pettenkofer und Voit verständlicher zu machen. *J. L.*

sondern mehrere Stoffe, nämlich durch Wasser und durch Kohlenstoff und Wasserstoff in der Form von Kohlensäure und Wasser gebildet wird, so bleibt es der Willkür überlassen, wie viel man z. B. Wasser und wie viel man Kohlenstoff annehmen will, während es doch für den Organismus einen ganz verschiedenen, in mancher Beziehung ganz entgegengesetzten Werth hat, ob Kohlensäure erzeugt und ausgeschieden, oder ob Wasser abgedunstet wird.

An der nämlichen Grenze sind die in ähnlicher Richtung geführten Arbeiten von Henneberg u. Stohmann (Beiträge zu einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer) angelangt. Es entstand nun die Frage, ob die bisher bekannten Apparate, die gasförmigen Ausscheidungen durch Haut und Lungen quantitativ zu untersuchen, zur Fortführung von Versuchen an gröfseren Thieren und am Menschen, unter steter Berücksichtigung der binnen 24 Stunden aufgenommenen Nahrung und der Ausscheidungen durch Darm und Nieren, geeignet seien, oder nicht.

Wenn ich sage, dafs diesen gesteigerten Anforderungen keine der bisherigen Methoden, und keiner der bisherigen Apparate entsprechen kann, so befürchte ich wenig Widerspruch. Es wird auch Niemand bestreiten, dafs allen bisherigen Respirationsapparaten zwei grofse Mängel anklebten; erstlich nöthigten sie unter Umständen zu respiriren oder zu perspiriren, unter denen Menschen und Thiere nicht zu leben gewohnt sind, und dann vermifst man bei allen, selbst den besten, zweckmäfsige Controlversuche über den Grad der Genauigkeit der Resultate. Der Mangel an Controlversuchen hat mich von jeher mit einigem Mifstrauen gegen die manchmal prätentirte Unumstöfslichkeit mancher auffallender Ergebnisse bei complicirten Apparaten erfüllt. So lange diese Schärfe nicht dadurch erhärtet ist, dafs sie auch thatsächlich bei Versuchen hervortritt, bei welchen

unter analogen Verhältnissen, unter welchen ein Thier oder Mensch dem Versuche unterworfen wird, bekannte Mengen Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. entwickelt und zuletzt wieder gefunden werden, bis dahin hat der Zweifel seine volle Berechtigung. Man kann auch auf exacten Wegen gehend in einzelnen Fällen falsche Schlüsse machen, und wird sie unfehlbar machen, sobald man nicht prüfen kann, ob alle Voraussetzungen wirklich erfüllt sind, oder ob wirklich keine unvorhergesehenen Einflüsse mitwirken. Nur solche Controlversuche können ergeben, mit welcher Genauigkeit ein Apparat arbeitet, und welche Gröfsen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen. Zur Erledigung gewisser Fragen genügt allerdings auch eine relative Genauigkeit des Verfahrens (wenn man z. B. nur erfahren will, unter welchen Umständen die Kohlensäure sich vermehrt oder vermindert); wo es sich aber um eine absolute Menge, um die genaue Bestimmung derselben handelt, da reichen Methoden mit nur relativer Genauigkeit nicht mehr aus. Die bisherigen Apparate liefsen nun aber nur die erhaltenen Resultate, hingegen nicht den Grad der Genauigkeit derselben erkennen.

Der gegenwärtige Standpunkt der Physiologie verlangt einen Apparat, der einem Menschen gestattet, frei in der Luft ohne Vermittelung irgend einer am Körper zu befestigenden Vorrichtung zu athmen und sich zu bewegen, etwa wie in einem Wohnzimmer, wo er während einer Versuchsdauer von mindestens 24 Stunden keinerlei ungewohnten oder schwierigen Bedingungen unterworfen werden darf. Diese Aufgabe ist nur dadurch zu lösen, dafs man den Menschen in einen genau mefsbaren und beliebig zu leitenden Luftstrom bringt, und die Luft auf gewisse Bestandtheile untersucht, wenn sie in den Apparat eintritt, also ehe sie mit dem Menschen in Berührung gekommen ist, und die gleiche Untersuchung wiederholt, nachdem die Luft die gas-

förmigen Ausscheidungen der Haut und Lunge aufgenommen hat. Nimmt man diese Grundlage an, so erhellt, dafs es sich wesentlich nur um die Bestimmung von Differenzen in der ein- und abströmenden Luft handelt. Solche Differenzbestimmungen haben den Vortheil, dafs sie ganz vorzüglich dazu geeignet sind, alle constanten Fehler der Untersuchung zu eliminiren, weil man gleichheitlich alle Operationen zweimal sowohl bei der einströmenden, als auch bei der abströmenden Luft ausführt, und nur die Differenz zu ermitteln ist, die noch richtig gefunden werden kann, wo eine absolute Bestimmung an ganz unvermeidlichen Fehlern leiden würde.

Es ist eine wichtige, aber noch keineswegs hinlänglich bestimmt entschiedene Streitfrage, wie schnell oder grofs der Wechsel der Luft sein soll, in welcher ein Mensch längere Zeit, ohne irgend eine Störung seiner Gesundheit zu erleiden, ohne Unbehagen zu empfinden, verweilen kann. Die Menge wird jedenfalls nach Individualität und körperlichen Zuständen schwanken. Man hat schon verschiedene Betrachtungen darüber angestellt, aus den Veränderungen der Luft in ihrem Gehalte an Sauerstoff, Kohlensäure oder Wasser eine Durchschnittsgröfse für den nöthigen Luftwechsel zu berechnen, aber alle so berechnete Zahlen genügen unserer leiblichen Empfindung und der täglichen Erfahrung nur unvollkommen. Wir wissen nur, dafs wir zu unserem normalen Befinden stets einer Atmosphäre bedürfen, welche viel viel mehr Sauerstoff und viel viel weniger Kohlensäure und Wasser enthält, als für den Fortgang der Respiration und Perspiration gerade nothwendig erscheint. Die Nothwendigkeit und die Wirkungen der frischen freien Luft sind uns noch vielfach ein Geheimnifs, obwohl die Thatsache von jeher anerkannt werden mufste. Was uns die Luft eines mit Menschen erfüllten Raumes unangenehm und drückend macht, was auf unsere Nerven wirkt und Symptome von der Eingenommenheit des

Kopfes bis zur völligen Ohnmacht hervorrufen kann, ist nicht blofs die Wärme, oder die Feuchtigkeit, oder die Kohlensäure der Luft, noch der Mangel an Sauerstoff, — eine solche Luft erscheint uns faul und ekelhaft schon lange, bevor sie noch mit Wasserdunst gesättigt, oder ihres Sauerstoffs zu sehr beraubt, oder mit mehr als 1 pC. Kohlensäure beladen ist; sie dünkt uns in dem Mafse widerlich, als sie schon wiederholt ein- und wieder ausgeathmet worden ist, oder schon oftmals die Oberflächen der Haut berührt hat; als sie mit organischen Ausdünstungsstoffen, wenn auch in höchst geringer Menge, geschwängert ist. Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, dafs manche der bei der Respiration und Perspiration entstehenden organischen Dämpfe nur eine sehr geringe Tension haben, dafs also die Luft für sie sehr bald den Sättigungspunkt erreicht, und dem Organismus nichts weiter davon abnehmen kann, wenn sie nicht wieder rasch gewechselt und erneuert wird. Das Zurückbleiben, die Anhäufung dieser Dämpfe im Körper, so gering auch ihre Menge sein mag, kann eben so leicht auf gewisse Nervenpartien, und durch diese selbst auf den gesammten Stoffwechsel wirken, als sie in die Luft übergangen auf unsere Geruchsnerven wirkt, und uns unter Umständen selbst zum Erbrechen reizt. Ich halte es für physiologisch ungerechtfertigt, einen Menschen oder ein Thier in ein kleines stagnirendes Luftvolumen zu bringen, das während einer längeren Zeit nicht in seiner Ganzheit wechselt, dem man etwa nur den verzehrten Sauerstoff wieder zuführt und einen Theil der gebildeten Kohlensäure entzieht.

Auf der anderen Seite ist eben so sicher, dafs dieser Luftwechsel nicht ins Unendliche nothwendig sein kann, dafs es somit eine Grenze geben mufs, über welche hinauszugehen überflüssig ist. Ich habe bei einer anderen Gelegen-

heit diese Grenze zu finden gesucht*), indem ich mich auf einen ganz empirischen Standpunkt stellte. Ich untersuchte, um wie viel in Folge von Respiration und Perspiration der Kohlensäuregehalt einer notorisch guten Zimmerluft den Kohlensäuregehalt der freien Luft übersteigen darf, ehe sich die organischen Ausdünstungsstoffe unserem Geruchsorgane in unangenehmer Weise bemerklich machen. Hierbei hat sich ergeben, dafs eine Vermehrung der Kohlensäure in Folge der Respiration und Perspiration bis zu einem Tausendstel als Grenze gelten kann, wo die Luft zu riechen anfängt. Ich habe es bereits früher deutlich ausgesprochen, dafs die Kohlensäurevermehrung mir nicht die Verderbnifs der Luft selbst ist, sondern dafs sie mir nur als Mafsstab dafür dient, wie viel von der in einem Raume befindlichen Luft schon einmal zur Respiration gedient hat. Ich habe mich wiederholt und längere Zeit in der Luft eines Zimmers wohl befunden, welche zehn Tausendtheile Kohlensäure enthielt. Diese Kohlensäure war aber durch Schwefelsäure aus doppeltkohlensaurem Natron entwickelt. Der längere Aufenthalt in einem Raume, dessen Luft *in Folge der Respiration und Perspiration von Menschen* zehn Tausendtheile Kohlensäure enthält, wird Jedem fast unerträglich werden. In der schlechtesten Luft der Gefängnisse, Kasernen, Schulen, Hörsäle und Kneipen u. s. w. habe ich nur selten zehn Tausendtheile Kohlensäure gefunden, und sobald die Luft mehr als zwei Tausendtheile Kohlensäure enthielt, wurde schon sehr deutlich ein unangenehmer Geruch und ein lästiges Befinden wahrgenommen; in solcher Luft empfindet Jeder das Bedürfnifs, zeitweise zu lüften, oder findet sich veranlafst, öfter einen tiefen Athemzug zu machen als sonst, d. i. zu seufzen.

---

*) Luftwechsel in Wohngebäuden, S. 71 bis 78 (München, Cotta's literar.-artist. Anstalt).

Es giebt zwar Schriftsteller, welche angeben, die Luft eines Zimmers könne bis zu fünf Tausendtheilen Kohlensäure enthalten, und müsse immer noch als gute Luft anerkannt werden. Wer diefs behauptet, hat entweder den Kohlensäuregehalt einer Luft, die er für gut oder schlecht befunden hat, nie bestimmt, oder es fehlt ihm der leibliche Sinn des Geruches. Vorausgesetzt, dafs die Kohlensäure im Raume keine anderen Quellen als Haut und Lungen der darin befindlichen Menschen hatte, habe ich bei den zahlreichen Bestimmungen, die ich und Andere in neuerer Zeit ausgeführt haben, in guter Luft nie entfernt eine solche Menge Kohlensäure gefunden; hingegen wenn die Kohlensäure diese Höhe erreichte, dann dünkte die Luft jedem Eintretenden auch höchst widerlich und dick.

Die Gröfse des fast unter allen Umständen genügenden Luftwechsels für einen Menschen ergiebt sich nach meinen früheren Untersuchungen und daraus gezogenen Schlüssen wenigstens für gröfsere Wohnräume zu 60 Kubikmetern in der Stunde, die nämliche Menge, die gegenwärtig auch bei der mechanischen Ventilation der Krankensäle für eine Person verlangt wird *). Obwohl diese Gröfse von Vielen als übertrieben hoch erachtet wird, und Manche, wenigstens für Gesunde und kleinere Räume, höchstens den dritten Theil für nothwendig halten, so mufste ich doch bei der Construction eines Respirationsapparates, in dem ein Mensch 24 Stunden lang verweilen sollte, darauf Rücksicht nehmen. Ich wählte defshalb Verhältnisse, die mir gestatteten, den Luftwechsel beliebig zwischen 75 und 15 Kubikmetern in der Stunde und auch noch darunter handhaben zu können. Hiermit war dann

*) Grassi : Étude comparative de deux systèmes de Chauffage et de Ventilation établis à l'hospital Lariboisière (Paris, Rignoux 1856).



auch die Möglichkeit gesichert, Versuche über den Einflufs eines sehr grofsen und eines sehr geringen Luftwechsels auf unser Befinden und auf den Stoffwechsel anzustellen, die bisher so abweichenden Annahmen mit einem vollgiltigen Mafsstabe zu messen und diese für das praktische Leben so wichtige Frage zu einer endgiltigen Entscheidung zu bringen.

Von Wichtigkeit für die Construction war auch die Gröfse desjenigen Theiles des Apparates, in dem sich der Mensch während der Dauer eines Versuches aufhalten sollte. Ich dachte am besten zu thun, wenn ich diesem Theile die Form eines Zimmers gäbe, in welchem ein Bett, Tisch und Stuhl Platz hat, und auch noch einiger Raum zur Bewegung, zum Auf- und Abgehen bleibt. Der kleinste Raum, mit welchem ich diesen Anforderungen entsprechen zu können glaubte, erschien mir ein Kubus von 8 Fufs (= 2,335 Meter), mithin ein Würfel von 512 Kubikfufs oder 12,7 Kubikmeter. Da unserem Befinden, namentlich wenn wir uns ruhig verhalten sollen, ein fühlbarer Luftzug höchst unangenehm, ja wegen der einseitig vermehrten Abkühlung und Verdunstung sogar der Gesundheit nachtheilig ist, so mufste auch untersucht werden, ob der Querschnitt des Zimmers (5,452 Quadratmeter) hinlänglich grofs ist, um die Bewegung der Luft für uns unfühlbar zu machen. Wenn man den Querschnitt einer Leitung und die Luftmenge kennt, welche in einer Secunde darin sich bewegt, so berechnet sich die Geschwindigkeit sehr einfach, wenn man mit dem Querschnitt in die Luftmenge dividirt. Wenn während einer Stunde 15 Kubikmeter durch das Zimmer des Apparates gehen, so gehen in einer Secunde 0,0444 Kubikmeter durch. Da sich diese nun im gegebenen Falle auf einem Querschnitte von 5,452 Quadratmetern bewegen, so ergiebt sich 0,008 Meter Geschwindigkeit der Luft in der Secunde; geht hingegen die gröfste Menge (75 Kubikmeter stündlich) durch, so erreicht die Geschwin-

digkeit der Luft immerhin nur 0,0208 Meter in der Secunde. Da wir den s. g. Zug erst bei einer Geschwindigkeit der Luft von 1 Meter aufwärts deutlich wahrzunehmen anfangen, so war nicht im mindesten zu befürchten, dafs man im Zimmer des Apparats Zugluft spüren, oder dafs ein Licht nicht ganz ruhig brennen würde; Voraussetzungen, die sich in der Folge auch vollkommen bestätigt haben.

Was das Zustandekommen eines auf diesem Grundgedanken fufsenden Apparates für Menschen und gröfsere Thiere sehr schwierig erscheinen läfst, ist nicht blofs die Gröfse desselben und die Beherrschung dieser Dimensionen, sondern auch die sehr bedeutenden Kosten. Mit den etatsmäfsigen Mitteln unserer wissenschaftlichen Institute wäre an die Ausführung gar nicht zu denken gewesen; in Bayern aber befindet sich die Wissenschaft in der glücklichen Lage, an König Max II. einen opferbereiten Beschützer zu haben, der für die Zwecke ihrer Entwickelung mit der edelsten Bereitwilligkeit und der grofsmüthigsten Freigebigkeit dort mit seiner Unterstützung hervortritt, wo die Mittel des Staates nicht ausreichen. Schon vor zehn Jahren hat König Max die technische Commission bei der Academie der Wissenschaften gegründet und aus der Kabinetskasse dotirt, nach deren Muster später auch eine historische Commission errichtet wurde. Auf ein Gutachten des Vorstandes der Ersteren, des Freiherrn von Liebig, hat seine Majestät für Errichtung eines Respirationsapparates im physiologischen Institute die Summe von 7000 Gulden aus eigenen Mitteln angewiesen.

Ehe man aber an die Ausführung eines so grofsen und kostspieligen Apparates mit gutem Gewissen denken konnte, mufste man auch darüber ganz im Klaren sein, ob man die wissenschaftlichen Mittel besitze, in einem so grofsen Luftstrome die vom Athem und der Ausdünstung eines Menschen

herrührenden, verhältnifsmäfsig kleinen Mengen Kohlensäure und Wasser mit der nöthigen Schärfe zu finden. Vor Allem waren die etwaigen Veränderungen des Volumens in Erwägung zu ziehen, welche ein Luftstrom dadurch erleiden kann, dafs ein Mensch in ihm athmet. Die Volumsänderungen in Folge des Druckes, der Temperatur oder Feuchtigkeit konnten als keine wesentlichen Fehlerquellen angesehen werden, da ihnen durch Barometer-, Thermometer- und Psychrometerbeobachtungen, sowie durch Wägung des Wassers leicht Rechnung getragen werden konnte.

Was nicht so leicht in einem Luftstrome direct bestimmt werden kann, ist die Menge Sauerstoff, welche beim Athmen verschwindet. Die ausgezeichneten Untersuchungen über Respiration von Vierordt, von Regnault und Reiset, Hutchinson und Anderen liefern übrigens ein hinreichendes Material, um hierüber ein entscheidendes Urtheil sich zu bilden. Es steht fest, dafs der bei Weitem gröfste Theil des binnen 24 Stunden aus einem Luftstrome aufgenommenen Sauerstoffs in der Form von Kohlensäure auch wieder aus dem Körper austritt. Da ein Volum Kohlensäure den nämlichen Raum einnimmt, wie der Sauerstoff, den sie enthält, so erfolgt keine Aenderung im Volumen der Luft, soweit deren Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure benutzt wird. Es ist übrigens bekannt, dafs das Volum der ausgeathmeten Luft nach Berücksichtigung des Druckes, der Temperatur und des Wasserdunstes doch stets etwas kleiner ist, als das Volum der eingeathmeten Luft, und zwar in dem Mafse, als Sauerstoff nicht lediglich zur Bildung von Kohlensäure, sondern auch zur Bildung von Wasser oder anderen Sauerstoffverbindungen im Körper verwendet wird. Nach den Untersuchungen von Regnault und Reiset hierüber*) wird je

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. LXXIII, 269 und 272.

nach der Nahrung im geringsten Falle etwa $^1/_{10}$, im höchsten Falle noch nicht $^1/_3$ der Menge des verbrauchten Sauerstoffs nicht wieder in der Form der Kohlensäure ausgeschieden. Nimmt man nun das mittlere Athemvolum eines erwachsenen Menschen zu 5 Liter in der Minute, mithin zu 300 Liter in der Stunde an*), so berechnet sich der mittlere Gehalt der ausgeathmeten Luft nach den zahlreichen Bestimmungen von Brunner u. Valentin und von Vierordt**) zu 0,230 Liter Kohlensäure in der Minute, oder 13,8 Liter in der Stunde. Sollte diese Kohlensäure auch nur $^2/_3$ des verbrauchten Sauerstoffes enthalten, und ein ganzes $^1/_3$ zur Bildung von Wasser und anderen Oxydationsstufen im Körper verwendet werden, so ergiebt sich eine Volumverminderung von 6,9 Litern in einer Stunde. Wenn nun der Luftstrom, in welchem ein Mensch athmet, in der Stunde auch nur 10 Kubikmeter (10000 Liter) beträgt, so kann man im Ganzen noch nicht um $^1/_{10}$ pC. irren, wenn man diese Volumveränderung vernachlässigt. Der Fehler wird noch viel geringer, wenn der Luftstrom stündlich 20 oder 40 Kubikmeter beträgt.

In diesen Thatsachen erblicke ich ein unbestreitbares Recht, die Aufgabe einfach so zu stellen, dafs ermittelt werden soll, um wie viel der Gehalt eines Luftstromes an Kohlensäure und Wasser, etwa auch noch an Wasserstoff und Grubengas dadurch vermehrt wird, dafs ein Mensch in demselben lebt.

Zwei Fragen drängten sich nun zunächst auf: erstens über die Mittel zur Erzeugung eines beliebig grofsen constanten Luftstromes, und zweitens über die Mittel zur genauen Messung desselben. Die erste Frage war leicht zu erledigen; ein

---

*) Physiologie von Ludwig, Bd. II, 497.

**) Physiologie von Ludwig, Bd. II, 530.

paar Saugcylinder mit Klappenventilen, von einer mechanischen Vorrichtung, etwa einem grofsen Uhrwerke, beliebig und regelmäfsig bewegt, durch eine Rohrleitung mit dem Respirationsraume verbunden, mufsten hierfür genügend erkannt werden. Liefs man den Respirationsraum auf der anderen Seite durch entsprechende Oeffnungen frei mit der Atmosphäre communiciren, so war klar, dafs ein eben so grofses Luftvolumen auf dieser Seite stets eintreten mufste, als auf der anderen Seite durch die Saugcylinder weggenommen wurde. Da Saugcylinder mit Klappenventilen wegen nicht zu vermeidender theilweiser Undichtigkeit nicht zu genauen Messungen dienen können, so mufste zwischen ihnen und dem Respirationsraume ein Mefsapparat eingeschaltet werden. Diese zweite Aufgabe fand ich bereits vollkommen gelöst vor. Die nassen Gasuhren, deren Erfindung wir dem im Fache der Gasindustrie so hoch verdienten und geistreichen Samuel Clegg verdanken, genügen nach meinen zahlreichen Erfahrungen, die ich bei Gelegenheit des Holzgases gemacht habe, allen Anforderungen einer continuirlichen genauen Messung eines durch Druck oder Saugen in einer geschlossenen Leitung hervorgebrachten Luftstromes. Es ist hier nicht der Ort, die Gasuhr zu erklären, aber ich kann mir die Bemerkung nicht versagen, dafs man in allen technischen Lehr- und Handbüchern, selbst in Specialwerken über Gasbeleuchtung, vergebens nach einer richtigen Vorstellung vom Wesen der Gasuhr sucht*). Hier genügt es anzugeben, wie die Genauigkeit ihrer Angabe geprüft und erzielt werden kann. Durch directe Aichungen mit bekannten Mengen Luft läfst sich jede Mefstrommel einer Gas-

*) Wer sich hierfür weiter interessirt, den verweise ich auf Dingler's polyt. Journal 1862, Bd. CLXIII, 274 und die hieran sich knüpfende Polemik (bis Bd. CLXIV) zwischen Walther und Seidel.

uhr zu einem so genauen Mafse für die durchgehende Luft machen, als man irgend einen cubischen Raum durch sein Volum oder Gewicht Wasser ermitteln kann. Wenn das vom Fabrikanten der Gasuhr einverleibte Zählerwerk auch nicht mit dem wirklichen Luftvolum einer ganzen Trommeldrehung stimmt, so lassen sich die Angaben der Uhr auf Grund einer genauen Aichung doch sehr leicht auf das wirkliche Volum berechnen und berichtigen. Wer bei Siry, Lyzars u. Comp. in Leipzig, oder bei L. A. Riedinger in Augsburg Gasuhren für ein bestimmtes Maximum des Durchgangs in einer Stunde bestellt, und etwa noch die Bemerkung beifügt, dafs sie möglichst genau sein sollen, der wird jederzeit Instrumente erhalten, deren Angaben auf $^1/_{1000}$ sicher genau befunden werden. Die wesentlichste Bedingung dann, die für eine richtige Messung damit als unentbehrlich bezeichnet werden mufs, ist die Erhaltung des gleichen Wasserstandes in der Uhr, wefshalb manche Instrumente hierfür eine eigene selbstwirkende Vorrichtung haben, die das aus der Uhr verdunstete Wasser wieder ersetzt, was jedoch auch sonst leicht zu erzielen ist, z. B. dadurch, dafs man den Luftstrom sich mit Wasser sättigen läfst, ehe er in die Gasuhr eintritt, wodurch das Verdunsten von Wasser in der Uhr verhindert wird. Die Construction und das mechanische Princip der nassen Gasuhr ist den wenigsten Chemikern und Physikern hinlänglich geläufig; sonst wären diese oder ähnliche Instrumente zur Messung continuirlicher Gasströme längst in den physikalischen, chemischen und physiologischen Laboratorien eingebürgert und in jenen Fällen verwendet, wo es sich nur um eine exacte Messung und nicht zugleich um die vollständige Aufsammlung eines Gases handelt. Jede Gasuhr läfst sich so einrichten, dafs sie von dem durch sie gehenden Strome ununterbrochen einen beliebigen, für jede Trommelumdrehung stets gleichen Theil in einen Sammelbehälter zur

Aufbewahrung bringt, wodurch man in einem verhältnifsmäfsig sehr kleinen Volumen ein absolut richtig verkleinertes Bild vom Vorgang im Grofsen erhält. In der hiesigen Gasfabrik ist von Herrn Schilling erst vor Kurzem zur Untersuchung des Leuchtgases aus verschiedenen Kohlen eine solche Vorrichtung mit Erfolg in Thätigkeit gesetzt worden. Die Gasuhren verdienen für wissenschaftliche Zwecke sicher mehr beachtet zu werden, als bisher.

Eine der ersten Lebensfragen für den Apparat war es endlich auch, ob man denn die wissenschaftlichen Mittel besitze, die geringe Kohlensäure- und Wasservermehrung in einem so beträchtlichen Luftstrome durch das Athmen u. s. w. mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen. Zwei Wege stehen offen. Man kann z. B. versuchen, die ganze Kohlensäuremenge des Luftstromes zu absorbiren und zu bestimmen. Man mufs es aber geradezu als eine Unmöglichkeit erklären, einem Luftstrome von nur 10 Kubikmetern in der Stunde so geringe Mengen Kohlensäure so vollständig zu entziehen, dafs man nicht um viele Procente der ganzen Gröfse fehlen müfste. — Ein zweiter Weg ist, einen entsprechenden Bruchtheil des im Ganzen gemessenen Luftstromes in einer Weise zu nehmen, dafs der Bruchtheil genau die Mischung des Ganzen erhält, diesen Bruchtheil aber dann mit jeder möglichen wissenschaftlichen Schärfe auf Kohlensäure zu untersuchen und das Resultat auf die ganze Luftmenge zu berechnen. Da die Luft, welche in den Apparat einströmt, selbst wenn es Luft aus dem Freien ist, schon Kohlensäure enthält, die sich in Folge des Athmens und der Hautausdünstung nur vermehrt, so handelt es sich hier wesentlich um Differenzbestimmungen, welche gleichmäfsig ausgeführt aus dem Grunde leicht Resultate von grofser Genauigkeit liefern, weil alle constanten Fehler eliminirt werden. Man bestimmt z. B. den Kohlensäuregehalt der eintretenden Luft auf gleiche

Weise, wie den der austretenden; wie bei einer Wage gleichsam legt man die constanten Fehler sowohl auf die eine wie auf die andere Seite, und bringt nur die Differenz in Rechnung. Wenn aber auch solche Differenzbestimmungen die Genauigkeit der Untersuchung wesentlich erhöhen, so war doch noch darüber Gewifsheit zu erlangen, bis zu welcher Grenze die Differenz noch genau gefunden wird, denn davon hängt zunächst das Quantum von Luft ab, welches der Untersuchung unterworfen werden mufs. Alle bisherigen Erfahrungen beweisen nun aber zur Evidenz, dafs es nur dann gelingt, einem Luftstrome die Kohlensäure, sei es durch flüssige oder feste Absorptionsmittel, vollständig zu entziehen, wenn entweder seine Geschwindigkeit oder sein Volumen sehr gering ist. Es ist bekannt, dafs man selbst bei ziemlich langen Absorptionsröhren in einer Stunde höchstens 5 Liter Luft durchleiten darf, wenn man noch eine vollständige Absorption der Kohlensäure rechnen will. Gegenüber einem Luftstrome von 20000 Litern und mehr in einer Stunde ist man also auf ein sehr geringes Volumen (5 Liter) der zu untersuchenden Probe beschränkt, und jeder bei der Untersuchung gemachte Fehler wird mit 4000 multiplicirt. Ich habe defshalb meine Titrirmethode, die Kohlensäure der Luft durch Kalk- oder Barytwasser zu bestimmen, in einer Weise ausgebildet und geschärft, dafs, wie ich weiter unten nachweisen werde, $^1/_{10}$ Milligramm mehr oder weniger Kohlensäure noch mit unzweifelhafter Sicherheit zum Vorscheine kommt, eine Empfindlichkeit der Methode, welche auch im vorliegenden Falle den Erfolg trotz der kleinen Menge der untersuchten Luft sichert. Nimmt man an, dafs in 24 Stunden 500000 Liter durch den Respirationsapparat gehen sollen, denen sich in dieser Zeit 600 Gramme Kohlensäure aus der Respiration und Perspiration beimischen, und nimmt man ferner an, dafs

man von diesen 500000 Litern nur 100 Liter zur Untersuchung auf Kohlensäure bringt, die man in 500000 Litern vertheilt noch auf 1 Grm. oder $^2/_{10}$ pC. der ganzen enthaltenen Gröfse genau bestimmen will, so hat man sich zu fragen, welche Menge Kohlensäure in 100 Litern Luft noch sicher zu finden ist. Die Antwort liegt in der Proportion: 500000 Liter Luft : 1 Grm. Kohlensäure = 100 Liter : x Grm. Hieraus ergiebt sich x = 0,0002 Grm. oder $^2/_{10}$ Milligramm. Da die Methode richtig ausgeführt sogar noch $^1/_{10}$ Milligramm sicher erkennen läfst, so konnte man über den Erfolg der Kohlensäurebestimmungen beruhigt sein und sicher auf eine Genauigkeit bis $^1/_2$ pC. der ganzen Gröfse rechnen, um die es sich handelte. Der Erfolg hat die Richtigkeit dieser Voraussetzungen auch hinlänglich erwiesen; aus weiter unten folgenden Controlversuchen wird ersichtlich werden, dafs der Kohlenstoffgehalt einer Stearinkerze, welche im Respirationsapparate bei einem Luftwechsel von 20000 Litern in der Stunde eine Zeit lang brennt, aus der hierbei entwickelten und durch eine Differenzbestimmung ermittelten Menge Kohlensäure ebenso genau gefunden wird, als durch die Elementar-Analyse. Je empfindlicher eine Wage oder eine Methode ist, desto kleiner darf der Bruchtheil werden, welcher untersucht wird, und von dem aus noch richtig auf das Ganze gerechnet werden kann. In dieser Hinsicht hat es die chemische Analyse schon in manchem Stücke bis auf eine anerkennenswerthe Stufe gebracht; man bedenke z. B., dafs durch den ganzen Betrieb einer Münzanstalt jährlich viele Zehntausende von Kilogrammen legirten Silbers und Goldes gehen, von denen kaum ein Hunderttausendstel untersucht oder probirt wird. Trotzdem stimmt die Rechnung von diesen kleinen Bruchstücken oder Proben auf den Betrieb im Grofsen so genau, dafs es nicht um $^1/_{10}$ pC. im Ganzen fehlen kann. Wenn man einen Gramm Silberlegirung bis auf

1 Milligramm Gehalt genau untersuchen und 1000 Kilogramme Silberlegirung auf 1 Kilogramm genau wägen kann, so ist man im Kleinen wie im Grofsen unzweifelhaft gleich (auf $^1/_{10}$ pC.) sicher; ja es ist sogar die Probe mit 1 Gramm viel sicherer, als wenn man 1000 Kilogramme untersuchen würde.

Ganz ähnlich, wie mit der Kohlensäure, verhält es sich mit dem Wasser der ein- und abströmenden Luft.

Ebenso läfst sich durch Differenzbestimmungen ermitteln, wie viel die ein- und abströmende Luft an noch brennbaren Wasserstoff- und Kohlenstoffverbindungen enthält, wenn man die Luft glüht, und ermittelt, um was sich der Wasser- und Kohlensäuregehalt gegenüber der ungeglühten Luft vermehrt. Aus den Versuchen von Regnault und Reiset über die Respiration und den nicht minder vortrefflichen Untersuchungen von Planer über die Gase des Darmcanales (Sitzungsberichte der Wiener Academie Bd. XLII, Nr. 24, S. 307) geht hervor, dafs es sich unter allen Umständen nur um die Bestimmung von Wasserstoff und Grubengas handeln kann.

2. Beschreibung des Respirationsapparates.

Um eine klare und verständliche Beschreibung des Respirationsapparates, wie er ausgeführt wurde, geben zu können, hat Herr Friedrich Seidel, Ingenieur bei der obersten Baubehörde dahier, die Güte gehabt, eine genaue Zeichnung des Apparates nach der Natur in der s. g. isometrischen Projection herzustellen. Den auf drei Tafeln vertheilten Zeichnungen sind jederzeit die angewandten Mafsstäbe beigegeben, damit alle Dimensionen genau bemessen werden können.

Die Bewegung der Luft, die Ventilation des Apparates wird durch die beiden Saugcylinder *A* und *A* auf Tafel I bewirkt. Ihre Construction und ihr Gang ist ohne viel Erklärung aus der Zeichnung selbst verständlich. Die Cylinder werden von der Axe *E* an zwei entgegengesetzt stehenden Krummzapfen auf- und abgeführt, so dafs jeder beim Aufsteigen Luft aus der Röhre *D* durch ein in *B* befindliches Klappenventil ansaugt, während er beim Niedergehen durch die vier kleinen Ventile (Cautschukplatten) *b* im Deckel des Saugcylinders die angesaugte Luft ausstöfst, indem sich beim Niedergehen das Ventil in *B* in

Folge des entgegengesetzt wirkenden Luftdruckes schliefst. An den Krummzapfen der Axe *E* sind Schlitze angebracht, um die Hubhöhe der Saugcylinder verändern zu können.

Die Axe *E* macht in einer Minute gewöhnlich 10 Umdrehungen. Durch das abwechselnde Auf- und Niedergehen der beiden Saugcylinder wird ein Luftstrom durch den Apparat erzeugt, welcher (siehe Tafel II) durch die Spalten und Oeffnungen der Thüre *L* der aus Eisenblech und Glas construirten Kammer *K* ein- und durch die Klappen *b* (Taf. I) austritt. Aus der Kammer geht die Luft an der der Thüre *L* (Taf. II) gegenüberliegenden Seite unten und oben durch die Röhren *a* und *b*, welche sich bei *c* in das Rohr *M* (das Untersuchungsrohr) vereinigen. Von da geht die Luft bei *d* in den Befeuchtungsapparat *F*. Dieser ist mit grofsen Bimssteinstücken gefüllt, die durch öfteres Aufgiefsen von Wasser durch den Trichter feucht erhalten werden, damit sich die darüberströmende Luft mit Wasserdunst sättige, und kein oder doch nur sehr wenig Wasser mehr aus der Gasuhr entführe, in welche die Luft durch die punctirt sichtbar gemachte Röhre bei *f* ein- und durch *D*, was nach den Saugcylindern führt, austritt. Alle Luft, welche aus der Kammer *K* nach *D* gelangt, mufs nothwendig durch die grofse Gasuhr *H* gehen, und dort eine ihrem Volumen entsprechende Drehung der Mefstrommel verursachen. Der Werth dieser Drehung wird an den sechs kleinen Zifferblättern abgelesen. Um den Gang der Ventilation im Apparate auch controliren zu können, wenn man während eines Versuches nicht zugegen war, ist eine s. g. Controluhr angebracht, deren Viertelstundenzeiger mit einem Bleistifte auf einer Papierscheibe die zu verschiedenen Zeiten durch die Gasuhr gegangenen Luftmengen bemerklich macht. Diese Einrichtung, welche fast in allen gröfseren Gasfabriken sich findet, ist wesentlich, um sich vor fehlerhaften Versuchen zu schützen, in so ferne man nicht immer zugegen sein kann.

Dafs an der Thüre *L* der Kammer *K* genau so viel Luft eintritt, als aus der Gasuhr nach dem Rohr *D* entweicht, ist selbstverständlich, vorausgesetzt, dafs nicht in Folge von Undichtigkeiten die Luft auch an anderen Punkten, als an der Thüre Zutritt hat. Undichtigkeiten an der Kammer haben keinen nachtheiligen Einflufs auf die Genauigkeit des Versuches, denn durch jede vorhandene Oeffnung wird die gleiche Luft wie durch die Thüre eintreten; aber vom Beginn des Untersuchungsrohres *M* anfangend bis nach *D* mufs die ganze Leitung luftdicht schliefsen. Um diesen Theil der Leitung darauf zu untersuchen, schliefst man die Ableitungsrohre aus der Kammer *a* und *b*, indem man Glasscheiben mit Klebwachs luftdicht über die Mündungen in der Kammer kittet, und leitet längere Zeit Leuchtgas in das Untersuchungsrohr *M* durch einen seiner Ansätze ein. Das Leuchtgas geht durch die Gasuhr *H*, sobald man es durch den Hahn an der Röhre *D* auf Tafel I entweichen läfst. Nachdem man sich überzeugt hat, dafs alle Luft soweit ausgetrieben ist, dafs keine Explosion mehr zu befürchten ist,

sucht man mit einem Lichte alle undichten Stellen auf. Wo eine solche ist, wird Gas austreten, das sich entzünden läfst. Auf diese Art gelingt es leicht, jede Undichtigkeit zu beseitigen.

Das auf der Untersuchungsröhre *M* befestigte Manometer *g* zeigt selbst bei einem Luftwechsel von 60 Kubikmetern in der Stunde noch keine merkliche Differenz im Stande des Wassers in beiden Schenkeln, sondern es ist nur ein beständiges Zittern der Wassersäule bemerklich, ein augenscheinlicher Beweis, dafs sich die durch den Saugapparat aus der Kammer gezogene Luft durch die vorhandenen Oeffnungen sofort in jedem Augenblicke wieder ersetzt. Man kann defshalb mit Sicherheit annehmen, dafs die Luft im Apparate den gleichen Barometerstand mit der umgebenden freien Atmosphäre hat.

Dafs von in der Kammer entwickelten Dämpfen trotzdem keine Spur durch Diffusion nach aufsen in den Luftraum, in welchem *K* steht, entweichen kann, läfst sich sehr einfach dadurch beweisen, dafs man, so lange die Saugcylinder im Gange sind, im Innern der Kammer *K* penetrant riechende Dämpfe entwickelt, und an den Spalten und Oeffnungen der Thüre beobachtet, ob von dem Geruche etwas wahrzunehmen ist. Der Erfolg zeigt, dafs die Geschwindigkeit der an sämmtlichen Oeffnungen einströmenden Luft unter allen Umständen gröfser ist, als die Geschwindigkeit der Diffusion.

Um die Ventilation im Apparate zu vermehren oder zu vermindern, dient zunächst die verschiedene Hub*höhe* der Saugcylinder. Aufserdem kann die Hub*zahl* in gleichen Zeiten durch die Geschwindigkeit der Axe *E* Tafel I verändert werden. Die Geschwindigkeit von *E* hängt aber lediglich von dem Regulirungsapparate *G* ab. Dieser ist seinem Wesen nach nichts weiter, als ein kräftiges Uhrwerk, dessen Fallgewicht *F* in einem Bande ohne Ende mit einem leichteren Gegengewicht *K* auf der anderen Seite jedes in einer Rolle hängt, und durch die Axe von *H* über die Riemenscheibe *M* in der Richtung des Pfeiles aufgezogen wird, während es auf der danebenliegenden Scheibe *N* in entgegengesetzter Richtung mit einer constanten Geschwindigkeit wieder hinabfällt, welche von der Summe der zu überwindenden Widerstände und der Gewichtsdifferenz von *F* und *K* abhängt. Diese Gewichtsdifferenz treibt die Axe von *O*, welche ihre Bewegung durch einen Riemen auf *E* überträgt. An der Axe *P*, welche gleichfalls von *O* aus getrieben wird, befindet sich zur Erzielung eines gleichmäfsigen Ganges ein Windflügel. Es ist klar, dafs eine ungleichmäfsige Bewegung in *H* die gleichmäfsige Bewegung von *O* und *E* so lange nicht stören kann, als die Gewichte schweben, d. i. so lange *F* fallen kann. Wird *F* in *M* mehr aufgezogen, als es in *N* fällt, so geht nur *M* schneller als *N* und das Gewicht steigt herauf; im umgekehrten Falle sinkt *F* hinab; die Geschwindigkeit von *N* bleibt aber in beiden Fällen gleich, bis das Gewicht *F* auf dem Boden seines etwa 5 Fufs hohen Schachtes aufsteht.

Die Saugcylinder und der Regulirapparat wurden zuerst ausgeführt, und der zu ihrer Bewegung erforderliche Kraftaufwand $^1/_{10}$ Pferdekraft entsprechend gefunden. Ich habe lange überlegt und gefragt, welche Kraft man auf *H* sollte wirken lassen, um das Gewicht *F* fortwährend aufzuwinden und dadurch in der Schwebe zu erhalten, ob Menschen-, Wasser- oder Dampfkraft? Calorische Maschinen würden sich in diesem Falle wegen des grofsen Lärmens, den ihr Gang verursacht, nicht geeignet haben. Nach vielem Bedenken und Berechnen mufste eine Dampfmaschine immerhin noch als die sicherste, ruhigste und wohlfeilste Triebkraft, wenn sie 24 Stunden ununterbrochen wirken sollte, anerkannt werden. Es wurde eine Dampfmaschine von 2 Pferdekräften mit den jetzt üblichen nöthigen Zuthaten angeschafft, was den Apparat allerdings wesentlich vertheuerte. An der auf Tafel I sichtbaren gewöhnlichen Dampfmaschine ist eigentlich nichts, was einer Erklärung bedürfte, als die Regulirvorrichtung für den zum Kolben tretenden Dampf. In *s* neben dem Cylinder *W* befindet sich ein Drosselventil, welches von der Rolle *R* des Regulirapparates aus bewegt wird. Die Bewegung der Rolle *R* hängt vom Stande der Gewichte *F* und *K* ab, welche an den schmalen Bändern *r*, die um die Rolle *R* gewunden und auf ihr befestigt sind, ihrem Steigen und Fallen entsprechend drehen. Die Axe von *R* dreht dann im selben Sinne durch einen konischen Kamm die Stange *t*, und diese bewegt durch eine weitere Uebersetzung die Hebel *u*, deren Bewegung zuletzt das Drosselventil in *s* folgt. Das Drosselventil läfst bei der Hälfte der Drehung, deren es überhaupt fähig ist, den meisten Dampf einströmen. Man stellt defshalb die durch Schlitze verstellbaren Hebel *u* so, dafs die gröfste Dampfmenge einströmen kann, wenn das Gewicht *F* etwa gleich hoch mit dem Gewichte *K* steht. Bei dieser Stellung des Dampfventiles geht die Maschine am schnellsten; sie wird die Axe *M* schneller bewegen, als das stets gleiche Gewicht *F* die Axe *N* bewegt, und *F* wird dadurch in die Höhe steigen. Da aber *K* um eben so viel hinabsteigt, drehen die Bänder *r* auch die Rolle *R*, und diese das Drosselventil in *s*. Ehe das Gewicht *F* über die Oberfläche seines Schachtes herausgehoben werden kann, ist das Ventil in *s* ganz geschlossen und verlangsamt sich schon vorher allmälig der Gang der Dampfmaschine. Fällt nun *F* wieder auf der Rolle *N* mehr hinab, als es auf *M* gehoben wird, so öffnet sich in dem Mafse auch wieder das Dampfventil in *s* und bewirkt eine schnellere Bewegung der Maschine. Diese Regulation des Dampfes ganz im Sinne des bewegenden Uhrwerkes wurde bei Herrn Riedinger in Augsburg ausgedacht und ausgeführt, und hat sich als vortrefflich bewährt. Die Saugcylinder gehen trotz aller Schwankungen der Spannung im Dampfkessel so regelmäfsig und gleich, dafs die Luftmenge, welche binnen 24 Stunden bei verschiedenen Versuchen durch den Apparat geht, oft nur um ein paar Kubikfufs differirt.

In dem Mafse, als Luft in der Kammer des Apparates ein- und

austritt, mufs sie auch fortlaufend untersucht werden. Es ist für das Gelingen der Bestimmung der Differenzen in der ein- und abströmenden Luft von fundamentaler Bedeutung, das vom Anfang bis zum Ende ein stets gleicher Bruchtheil des Ganzen zur Untersuchung genommen wird, denn nur dadurch ist beim unvermeidlichen Wechsel der äufseren Umstände während der ganzen Dauer eines Versuches die Möglichkeit einer richtigen Bestimmung gegeben. Die zur Untersuchung genommene Luft mufs unter allen Umständen ein absolut richtig verkleinertes Bild von der Beschaffenheit der ganzen Luftmenge zu allen Zeiten des Versuches darstellen. So einfach die Aufgabe erscheint, so schwierig zeigte sie sich bei der Lösung. Ich versuchte anfangs alle bekannten Arten von Aspiratoren, aber entweder war der Erfolg sehr mangelhaft, oder sie bedurften einer fortwährenden Ueberwachung, oder sie leisteten nur für kurze Zeit Dienste, und waren zu Versuchen auf 24 Stunden nicht brauchbar. Es ist auch eine höchst schwierige Aufgabe, solche Saugapparate, die viele Verbindungsstellen haben, luftdicht zu machen, oder sie 24 Stunden lang luftdicht zu erhalten. Zuletzt mufste ich sogar die Erfahrung machen, dafs eine kohlensäurefreie Luft von einem Aspirator langsam durch mehrere Röhren gezogen in Folge von Diffusion kohlensäurehaltig wird, indem der Zug des Aspirators dem Streben der Diffusion von aufsen nach innen an allen Verbindungsstellen zu Hülfe kommt. Man bringt eine Luft nur ganz kohlensäurefrei, und kann sie so erhalten, wenn man sie durch mehrere Absorptionsapparate, die auf gewöhnliche Art verbunden sind, durch*drückt*, anstatt zu saugen, weil nur dann der Diffusion durch den Druck der Luft von innen nach aufsen entgegengewirkt wird. Darin wesentlich scheint mir das schon von mehreren beobachtete Räthsel seine Erklärung zu finden, dafs Luft noch so oft mit Kalkwasser gewaschen, auch in der letzten Flasche stets noch etwas kohlensauren Kalk nach einiger Zeit erkennen läfst, wenn es auch äufserst geringe Mengen sind.

Ich kam nach mannigfachen Plackereien mit Aspiratoren auf den Gedanken, von der Bewegung des Luftstromes im Ganzen, von den Saugcylindern *A* Tafel I auch die Bewegung eines ähnlichen, aber verhältnifsmäfsig sehr kleinen Apparates für die analytischen Zwecke ausgehen zu lassen. Ich construirte zwei kleine Pumpen, um die Luft, so lange sie noch ihr Wasser und ihre Kohlensäure enthält, zu *saugen*, und sie dann, nach Entziehung des Wassers, zur Absorption der Kohlensäure durch ein System von Röhren zu *drücken*. Diese zwei kleinen Saug- und Druckpumpen werden von der am Krummzapfen des Saugcylinders *A* befestigten Stange *q* bewegt, welche durch einen Schlitz in der Mauer nach dem nächsten Zimmer geht, wo (siehe Tafel II) die Respirationskammer und die grofse Gasuhr steht. Bei jeder Bewegung des Saugcylinders *A* zieht und schiebt die Stange *q* an der Axe *w*. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, wie diese Bewegung auf die Stange *x* und durch diese auf die kleinen Pumpen wirkt. Da der

Maſsstab von Tafel II für diesen Theil des Apparates zu klein ist, so sind zur gröſseren Deutlichkeit diese Pumpen mit Zugehör auf Tafel III in gröſserem Maſsstabe gezeichnet. Dort sieht man, wie die Stange *x* auf den Stützpunkt *s* wirkt. Die Bewegung ist durch punctirte Linien angedeutet. Die kleinen Glascylinder *a* und *b* werden durch den Zug der Stange *x* niedergedrückt, und gehen beim Schub derselben in Folge der Wirkung der Gegengewichte *c* und *d* in die Höhe.

Die Einrichtung der Pumpen ist nun folgende : Der Glascylinder *e* ist bis auf ein paar Centimeter von seinem Rande mit Quecksilber gefüllt. In das Quecksilber werden zwei U-förmig gebogene Röhren gestellt, daſs sie über dem Quecksilber münden. An ihren äuſseren Enden werden sie durch den auf dem Gefäſse *e* befindlichen Messingdeckel gehalten, welcher aus zwei Theilen besteht und durch einen von unten nach oben geschobenen Ring festgeklemmt wird. Die U-förmig gebogenen Röhren communiciren einerseits frei unter sich in dem kleinen Glascylinder *b*, andererseits sind sie mit den Fläschchen *f* und *k* durch kurze Cautschukröhren verbunden. Diese beiden Fläschchen sind durch einen Cautschukpfropf verschlossen, der von zwei Röhren durchbohrt ist, von denen die eine bis nahe auf den Boden des Fläschchens geht, und durch eine kurze Quecksilberschichte abgesperrt ist. Drückt man nun den Glascylinder *b* nieder, so wird die in ihm enthaltene Luft durch das Quecksilber im Fläschchen *g* entweichen, während sie in *f* abgesperrt bleibt; zieht aber das Gegengewicht *d* den Cylinder *b* in die Höhe, so kehrt sich der Luftdruck um, und sperrt im Fläschchen *g*, während die Luft durch die Röhre im Quecksilber von *f* eintritt. Auf diese Art hat man eine Saug- und Druckpumpe, in welcher die Ventile und der Kolben nahezu keine Reibung verursachen, und doch absolut luftdicht schlieſsen, weil sie aus flüssigem Quecksilber bestehen. Sie sind ähnlich wie die Müller'schen Quecksilberventile den Sicherheitsventilen nachgebildet, die in den chemischen Laboratorien längst gebraucht werden, um bei Gasentwickelungen u. s. w. das Zurücksteigen von Flüssigkeiten in die Retorte sicher zu verhindern. (Mohr's Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, S. 232, Figur 181). So lange die Hubhöhe von *b* gleich bleibt, wird auch bei jeder Bewegung die gleiche Menge Luft angesaugt und fortgedrückt werden.

Wie aus Tafel II ersichtlich ist, saugt die Pumpe *a* ihre Luft aus einer möglichst engen Glasröhrenleitung, welche über die Respirationskammer weg nach der Thüre *L* geht, wo sie sich nach zwei Seiten derselben abzweigt. Die Pumpe *a* saugt somit bei jedem Hube einen Bruchtheil der Luft, wie sie in den Apparat einströmt. Die Pumpe *b* saugt in gleicher Weise aus dem Untersuchungsrohre *M* einen Bruchtheil der Luft, wie sie aus der Respirationskammer fortgeht. Beide Pumpen gehen in jeder Minute 10mal, und man stellt die Hubhöhe so, daſs jeder Hub zwischen 8 und 9 Cub.-Cent. Luft fördert. Man erhält also in jeder Minute 10 Proben der ein- und 10 Proben der abströ-

menden Luft, und dadurch gewiſs ein richtig verkleinertes Bild von der Beschaffenheit derselben im Ganzen.

Ehe die Luft in die Pumpen tritt, wird ihr alles Wasser entzogen. Dieſs bewerkstelligen die auf Tafel III sichtbaren Kugelapparate *r* und *s*, welche mit Schwefelsäurehydrat gefüllt werden. Zur Sicherheit folgt nach jedem Kugelapparat noch ein Bimsstein und Schwefelsäure enthaltendes U-förmiges Rohr, um der Luft auch die letzte Spur Wasser zu entziehen. Diese beiden Rohre sind auf der Zeichnung nicht dargestellt.

Von den Pumpen aus wird die Luft nun weiter durch ein System von Röhren nach den beiden kleinen darüberstehenden Gasuhren *h* (Tafel II) gedrückt, wo sie kohlensäurefrei und mit Wasserdunst gesättigt anlangt und nachdem sie gemessen worden ist entweicht. In jeder Gasuhr, sowohl in den kleinen *h*, als in der groſsen *H*, steht ein in $^1/_{10}$ Grade getheiltes Thermometer, um die Reductionen der Volume für gleiche Temperatur und Dunstdruck vornehmen zu können. Es genügt, die Thermometer während eines Versuches alle zwei Stunden zu beobachten.

Von dem Fläschchen *g* (Tafel III) aus geht die Luft durch den Hahn *h*, der mit Hülfe eines Zeigers beliebig und sehr fein gestellt werden kann, dann durch die Röhre *i*, in welcher sich mit Wasser befeuchteter Bimsstein befindet, dann in kleinen Blasen, deren Gröſse durch den Stellhahnen *h* geregelt werden kann, durch die einen Meter lang mit Barytwasser gefüllte Röhre *k*. Um die etwa noch vorhandenen Reste von Kohlensäure, welche in *k* noch nicht absorbirt worden sind, noch sicher zu gewinnen, geht die Luft nochmals in feinen Blasen durch ein mit Barytwasser gefülltes kürzeres Rohr *l*, wonach sie durch die kleine Gasuhr *h* entweicht. Das Barytwasser in der Röhre *l* ist selbst nach 24 Stunden noch klar, und von der Kohlensäure von 130 bis 140 Litern Luft gelangt während dieser Zeit in der Regel nicht ein ganzes Milligramm in die zweite Röhre *l*.

Die Barytwasserröhren *k* und *l* liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern, und können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Von der Schräge hängt es ab, daſs die einzelnen Luftblasen mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortrücken, ohne sich zu gröſseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird ganz augenscheinlich auch eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt.

Das Spiel dieses Untersuchungsapparates bleibt sich 24 Stunden lang so gleich, wie der Gang der groſsen Saugcylinder *A*, von denen er ja seine Bewegung erhält.

3. Bestimmung der Kohlensäure.

Anfänglich habe ich mich zur Absorption der Kohlensäure des Kalkwassers bedient. Das Kalkwasser kann wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats auf 1 Kubikcenti-

meter nicht viel mehr als 1 Milligramm Kohlensäure sättigen, während bei längerer Dauer des Versuches und gröfseren Mengen Kohlensäure eine gröfsere Stärke sehr wünschenswerth wäre, um die Anwendung zu grofser Volume Flüssigkeit zu vermeiden. Dann ist der entstehende kohlensaure Kalk anfangs immer amorph, in diesem Zustande in Wasser löslich und reagirt alkalisch, wie die einfach-kohlensauren Alkalien. Erst wenn er krystallinisch geworden ist, verliert er die Löslichkeit in Wasser und mit dieser die alkalische Reaction. (Sitzungsberichte der k. bayrischen Academie der Wissensch. 1860, Heft III, S. 291.) Bei einem gröfseren Ueberschufs von Aetzkalk bleibt der kohlensaure Kalk länger amorph und im Kalkwasser gelöst, als in einem schwachen Kalkwasser. Aus diesen Gründen habe ich das Kalkwasser für immer gegen Barytwasser vertauscht. Es hat sich ferner ergeben, dafs gleiche Aequivalente Baryt und Kalk ungleich stark auf Curcumapapier reagiren, Baryt stärker als Kalk. Es ist überhaupt merkwürdig, dafs sowohl in der Reihe der Alkalien als der alkalischen Erden manche Eigenschaften mit der Gröfse der Aequivalente wachsen. Wenn man in gleichen Mengen Wasser äquivalente Mengen Kali- und Natron-Hydrat löst, so ist die Kalilösung ein schärfer wirkende Lauge, als die Natronlösung, bräunt Curcumapapier intensiver u. s. w., obwohl beide durch gleiche Mengen Säure neutralisirt werden. Ganz analog sind auch die physiologischen Wirkungen der Salze, z. B. von Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, von Jodnatrium und Jodkalium u. s. w.

Zur Bereitung verschieden starker Barytwasser hält man sich entweder gesättigtes Barytwasser oder krystallisirtes Barythydrat vorräthig. Für einen 24stündigen Versuch bringe ich in die langen Röhren *k* ein Barytwasser, von welchem 30 Cubik-Centimeter etwa 90 Milligramme Kohlensäure zur Sättigung brauchen, und in die kurzen Röhren *l* eines, von

welchem 30 Cub.-Cent. etwa 30 Milligramme Kohlensäure erfordern. Solche Stärken erhält man, wenn man im ersteren Falle auf 1 Liter destillirtes Wasser 21 Gramme krystallisirtes Barythydrat, im zweiten Falle auf 1 Liter Wasser 7 Gramme Barythydrat nimmt. Man thut gut, die Barytwassermischungen in Flaschen aufzubewahren, aus denen es mit genau calibrirten Saugpipetten aus einem Heberrohre mit Quetschhahn ausgezogen werden kann, während die dafür eintretende Luft über Bimsstein geht, der zur Absorption der Kohlensäure mit concentrirter Kalilauge befeuchtet ist. Der Gehalt ändert sich dann nur sehr allmälig.

Um das Barytwasser zu titriren dient eine verdünnte Oxalsäure, welche in 1 Liter Wasser 2,8636 Grammen reine krystallisirte Oxalsäure enthält, die nicht verwittert sein, aber auch kein freies Wasser enthalten darf. Ersteres erkennt man mit einer Loupe; gegen letzteres sichert man sich, indem man sie ein paar Stunden über Schwefelsäure stellt. Es ist nicht gut, sich einen zu grofsen Vorrath der Lösung zu machen, da eine so verdünnte Oxalsäure leicht schimmelt. 1 Cub.-Cent. dieser Lösung entspricht genau 1 Milligramm Kohlensäure, und wenn man weifs, wie viele Cubikcentimeter dieser Oxalsäurelösung man zum Neutralisiren eines Barytwassers gebraucht, so weifs man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte.

Man mifst 30 Cub.-Cent. Barytwasser in ein Glaskölbchen und läfst aus einer in $^1/_5$ Cubikcentimeter getheilten und genau controlirten Mohr'schen Mefsröhre mit Quetschhahn und Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäure allmälig zufliefsen, die Flüssigkeit zeitweise gut schüttelnd, während man die Oeffnung des Kölbchens mit dem Daumen verschliefst.

Den Index bei der Titrirung bildet das Verschwinden der alkalischen Reaction auf Curcumapapier. Das hierfür taugliche Curcumapapier mufs mit kalkfreiem, ungeleimtem

schwedischem Filtrirpapier und Curcumatinctur gemacht werden. Der zur Bereitung der Curcumatinctur verwendete Weingeist mufs ganz säurefrei sein. Das frische nasse Curcumapapier mufs in einem dunklen Raume oder bei Nacht getrocknet und vor directem Lichte geschützt aufbewahrt werden. Es darf keine zu dunkle Farbe haben, es soll citronengelb sein.

Wenn der gröfste Theil des Barytes neutralisirt und nur mehr äufserst geringe Mengen vorhanden sind, so dafs ein *eingetauchtes* Curcumapapier keine Bräunung mehr zeigt, bildet sich noch ein brauner Ring, wenn man einen Tropfen Flüssigkeit mil einem Glasstabe aufhebt und auf Curcumapapier legt. Der Tropfen wird von seiner Peripherie aus vom Papier eingesogen, seine ganze alkalische Wirkung concentrirt sich defshalb in der Peripherie. Das Zustandekommen dieses Ringes ist so deutlich und empfindlich, dafs man die Wirkung von $^1/_{10}$ Cub.-Cent. Oxalsäurelösung, d. i. von $^1/_{10}$ Milligramm Kohlensäure noch mit aller Bestimmtheit sehen kann. Gegen das Ende der Neutralisation darf man die Tropfen natürlich nicht zu klein nehmen. Um auf $^1/_{10}$ Cub.-Cent. Flüssigkeit sicher einstellen zu können, ist der Erdmann'sche Schwimmer in der Mefsröhre unentbehrlich.

Kennt man den Gehalt eines Barytwassers noch nicht annähernd, so prüft man zuerst eine kleine Menge, z. B. von 5 Cub.-Cent. Damit findet man annähernd den Gehalt auch für 30 Cub.-Cent. und untersucht nun diese genauer. Man nähert sich dem wahrscheinlichen Gehalte sofort bis auf 1 oder $^1/_2$ Cub.-Cent. Oxalsäure, ehe man einen Tropfen zur Probe aushebt; dann titrirt man fertig, indem man je nach der Stärke der noch sichtbaren alkalischen Reaction, die man bald richtig schätzen lernt, mit $^1/_5$, zuletzt mit $^1/_{10}$ Cub.-Cent. vorwärts geht. Zur Controle nimmt man dann abermals 30 Cub.-Cent. desselben Barytwassers; zur scharfen Bestimmung dieser Probe giebt die vorausgegangene Bestim-

mung eine sehr sichere Unterlage. Zwei solche Proben von 30 Cub.-Cent. Barytwasser stimmen stets auf $^1/_{10}$ Cub.-Cent. Oxalsäurelösung, d. i. auf $^1/_{10}$ Milligramm Kohlensäure genau überein, vorausgesetzt, dafs nicht bei der ersten Probe zu viele Tropfen zur Prüfung weggenommen worden sind, so lange die Flüssigkeit noch sehr alkalisch war; in einem solchen Falle giebt dann die zweite Probe stets einen entsprechend höheren Gehalt, der als der richtige anzunehmen ist.

Die Methode gewährt somit jedenfalis eine Sicherheit, die von keiner Wage mehr zu erwarten wäre. Hat man für 30 Cub.-Cent. Barytwasser 90 Cub.-Cent. Oxalsäurelösung oder 90 Milligramme Kohlensäure nöthig, so findet man also noch $^1/_{900}$. Um was nach beendigtem Versuche eine bekannte Menge Barytwasser weniger Oxalsäure zum Neutralisiren braucht, um das ist es bereits von Kohlensäure aus der durchgeströmten Luft neutralisirt worden.

Da diese alkalische Reaction so sehr empfindlich ist, so ist mit aller Sorgfalt darauf zu achten, dafs weder an den Glaskolben, noch an Glasstäben, noch an der Hand, noch in der Luft alkalisch reagirende Stoffe sich befinden. In einem Zimmer, in dem starker Tabakrauch ist, ist es schlechterdings unmöglich, Barytwasser richtig zu titriren, da das kohlensaure Ammoniak des Tabakrauches merkliche Fehler verursacht. Manchmal beobachtet man auch, dafs alkalische Staubtheilchen (z. B. Holzasche) sich in der Luft oder auf dem Papiere befinden, indem innerhalb der Wirkungssphäre eines Tropfens alkalisch reagirende Punkte sichtbar werden, ohne dafs in der Peripherie desselben ein zusammenhängender Ring entsteht.

Sehr ist auch darauf zu achten, dafs das Barytwasser keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalte; die geringsten Mengen davon machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen

zu oxalsaurem Kalk oder Baryt und kohlensaurem Kali oder Natron. (S. Sitzungsberichte der bayr. Acad. d. Wiss. 1860, Heft III, S. 291.) Sobald defshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist, und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist, reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures. Die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht, und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. Man erkennt diese Fälle leicht daran, dafs eine Spur alkalischer Reaction nach mehrmaligem Zusatz von Oxalsäure immer wieder auftritt, ohne schwächer zu werden. Wenn man ein Barytwasser auf einen etwaigen Gehalt an Aetzkali u. s. w. prüfen will, ermittelt man dessen Gehalt an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas präcipitirten reinen kohlensauren Baryt beisetzt. Die zweite Probe darf nicht mehr Oxalsäure zur Neutralisation erfordern, als die erste. Erfordert sie mehr, so ist eine Spur ätzendes Alkali vorhanden. Glücklicherweise ist diesem Uebelstande dann auch leicht zu begegnen; man setzt einem solchen Barytwasser etwas Chlorbaryum zu, es bildet sich Aetzbaryt und eine entsprechende Menge Chlormetall des Alkali's, welches die Reaction nicht weiter stört. Um zu zeigen, wie empfindlich die geringsten Mengen ätzender oder kohlensaurer Alkalien wirken, diene folgender Fall. Professor Dr. Voit und ich haben eine grofse Reihe demnächst erscheinender Untersuchungen über die Respiration des Hundes gemeinschaftlich ausgeführt, und haben

uns bei den Titrirungen stets gegenseitig controlirt. Ich hatte eben eine Probe Barytwasser titrirt, welches zu einem Versuche gedient hatte, das also kohlensauren Baryt suspendirt erhielt. Voit machte zur Controle eine zweite Probe von dem nämlichen Barytwasser, konnte aber am Ende eine sehr schwache alkalische Reaction, die sonst auf 1 oder 2 Zehntel-Cubikcentimeter Oxalsäure verschwand, nicht mehr zum Verschwinden, oder auch nur zum Abnehmen bringen, nachdem er schon viel mehr Oxalsäure verbraucht hatte, als ich. Er hatte zuvor mit Kalilauge gearbeitet, und es blieb, obwohl er sich sorgfältig die Hände gewaschen hatte, an der Haut des Daumens, womit man die Mündung des Probekölbchens beim Schütteln und Mischen der Flüssigkeit verschliefst, doch so viel Kali haftend, dafs es genügte, die alkalische Reaction nicht mehr verschwinden zu lassen, was aber nach Zusatz von etwas Chlorbaryum auf $^1/_{10}$ Cub.-Cent. Oxalsäure gelang. Eine dritte Probe, die wieder ich machte, stimmte auch wieder vollständig mit der von mir gemachten ersten Probe überein.

4. Bestimmung des Wassers.

Um einem Luftstrome das Wasser vollständig zu entziehen, ist Chlorcalcium allein nicht ausreichend. Ich habe Anfangs Chlorcalcium und Schwefelsäurehydrat in Verbindung angewendet. Ein gewogenes Chlorcalciumrohr nahm die gröfste Menge des Wassers aus der Luft hinweg, die letzten Reste ein Rohr mit Schwefelsäurehydrat und Bimsstein gefüllt. Der Gebrauch des Chlorcalciums hat Uebelstände, die mich veranlafsten, es ganz durch Schwefelsäurehydrat zu ersetzen. Um eine hinreichende Menge Schwefelsäure anwenden zu können, habe ich den Liebig'schen Kugelapparat dahin abgeändert, dafs ich fünf durch kurze Röhren verbundene Kugeln im Kreis in eine Ebene legte (Tafel III *r* u. *s*). Sie fassen halb gefüllt mindestens 50 Grammen Schwefelsäure. Die Luft tritt durch ein senkrecht

stehendes Rohr ein, und durch ein eben solches aus; am letzteren sind zwei Kugeln angeblasen, von denen die oberste mit Asbest locker gefüllt ist, um das Fortschleudern kleiner Tröpfchen Schwefelsäure zu verhindern. Man füllt den Apparat, während er auf einer ebenen Fläche steht, durch das Einmündungsrohr, in welches man einen in eine passsende Spitze ausgezogenen Glastrichter stellt. Auf diese Weise füllen sich die fünf horizontal verbundenen Kugeln jede bis zur Hälfte. Noch ehe die Schwefelsäure den Ausgang der fünften Kugel ganz erreicht hat, unterbricht man das Füllen. Diese Apparate stehen sehr gut auf der Wage. Will man einen entleeren, so verbindet man das Rohr, durch welches man ihn gefüllt hat, mittels eines Kautschukschlauches mit einem Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Pfropfe verschlossen ist, durch welchen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren gehen. Man saugt durch eine dieser Glasröhren die Luft aus dem Kolben, wodurch die Schwefelsäure durch die andere Röhre hineinfliefst. Da die ersten Kugeln fast alles Wasser enthalten, so werden sie bei dieser Gelegenheit, indem man den Apparat in der Hand entsprechend dreht, mit der starken Säure der folgenden Kugeln zugleich ausgespült, und man kann sie für einen neuen Versuch wieder mit frischer Säure füllen, ohne sie zuvor ganz trocken zu machen.

Dieser Apparat nimmt das Wasser aus mehr als 150 Litern Luft, die binnen 24 Stunden durchgehen, so vollständig weg, dafs im darauffolgenden mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten Rohre stets nur mehr einige Milligramme aufgenommen werden, während bei Anwendung von Chlorcalcium das zweite Rohr stets mehr als 100 Milligramme zunahm.

Die Abänderung des Liebig'schen Kugelapparates in dieser Form war durch die kleinen Quecksilberpumpen bedungen, welche die Luftproben zur Untersuchung nehmen.

Diese arbeiten nämlich selbst nur mit Hülfe einer Flüssigkeits-(Quecksilber) Säule, und können defshalb die hohe Flüssigkeitssäule eines gewöhnlichen Liebig'schen Kugelapparates nur mit grofser Einbufse des Nutzeffectes ihrer Hubhöhe überwinden; defshalb war ich bestrebt, den Widerstand im Kugelapparate auf das geringste Mafs zu reduciren.

5) Bestimmung von Wasserstoff und Grubengas.

Um etwaigen Wasserstoff und Grubengas in der Luft nachzuweisen, zweigt man von den Leitungen, welche die Luft nach den Pumpen *a* und *b* Tafel III führen, je ein Rohr ab, welche mit zwei anderen eben solchen Pumpen in Verbindung stehen. Diese werden vom gleichen Mechanismus wie *a* und *b* bewegt, und sind mit den gleichen Untersuchungsapparaten für Wasser und Kohlensäure versehen. Diese beiden Luftproben strömen, bevor sie mit der Schwefelsäure in Berührung kommen, durch kleine Verbrennungsröhren, welche mit Platinschwamm gefüllt sind und durch Gasflammen während des Versuches glühend erhalten werden. Um was sich in einem Volum der geglühten Luft mehr Wasser und Kohlensäure ergiebt, als in einem gleichen Volum der ungeglühten, um das ist Wasser und Kohlensäure im Verbrennungsrohr gebildet worden. — Die Vorrichtungen für diese Untersuchungen auf Wasserstoff und Grubengas sind erst nachträglich hergestellt worden, wie aus den späterfolgenden Versuchen von Professor Voit und mir näher erhellen wird; sie sind auf Tafel II und III nicht eigens dargestellt worden, theils weil die Zeichnung dadurch überladen worden wäre und nothwendig die Deutlichkeit gelitten hätte, theils weil sie mit Ausnahme des Verbrennungsrohres doch nur eine genaue Wiederholung der Apparate für die Wasser- und Kohlensäurebestimmung der ein- und abströmenden Luft sind.

6. Beschreibung eines Versuches.

Wenn die Dampfspannung in dem zur Maschine gehörigen Dampfkessel auf dem Manometer $^3/_4$ oder 1 Atmosphäre zeigt, ist hinlänglich Kraft zur Bewegung vorhanden. Man öffnet dem Dampfe sofort den vollen Weg vom Kessel zum Kolben, jede weitere Regulirung dem Uhrwerke *G* auf Tafel I überlassend. Da das in *s* befindliche Drosselventil geschlossen ist, sowohl wenn das schwerere Gewicht *F* auf dem Boden des Schachtes aufsteht, als auch wenn dasselbe ganz oben ist, so mufs für den Anfang der Hebel *u* von der Hand mit der an ihm befindlichen Handhabe so gestellt werden, dafs das Drosselventil in *s* dem Dampfe die gröfste Oeffnung darbietet. Eine im Ansatzpunkte der Handhabe befindliche Feder gestattet eine solche Stellung. Sobald in Folge des schnelleren Ganges der Maschine das Gewicht *F* über die Hälfte seines Weges gehoben ist, ist die Wirkung der Feder durch die Drehung der Stange *t* aufgenommen. Von nun an kann man Dampfmaschine, Regulirapparat und Saugcylinder 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Es bedarf nur zeitweise unter dem Dampfkessel zu heizen und an der Maschine zu schmieren, was jeder gewöhnliche Arbeiter besorgen kann. Sobald sich die Saugcylinder in Bewegung setzen, strömt die Luft im nächsten Zimmer (Tafel II) in den Apparat an der Thüre *L* ein, und durch die Deckel der Saugcylinder (Tafel I) durch die Klappen *b* aus. Zugleich mit den Saugcylindern würden sich die beiden kleinen Untersuchungspumpen *a* und *b* auf Tafel III in Bewegung setzen, wenn die aus zwei Theilen bestehende Verbindungsstange *x* Tafel II an ihrer Verbindungsstelle nicht getrennt wäre.

Indem man etwa eine halbe Stunde vor Beginn des eigentlichen Versuches den Apparat im Gange läfst, wechselt die in der Kammer befindliche Luft. Man benutzt diese Zeit, um die gewogenen Kugelapparate *r*, *s* u. s. w. einzuschalten,

und das Barytwasser in die Röhren *k* und *l* zu füllen, die vorher gut trocken gemacht sein müssen. Man stellt die Röhren nahezu horizontal, und bringt mit einer 45 Cub.-Cent. haltenden Pipette in die langen Röhren *k* starkes, in die kurzen schwaches Barytwasser. Die beiden Röhren *k* sind wohl gleich lang, aber nicht gleich weit; in die eine, welche zur Untersuchung der Luft aus dem Innern des Apparates dient, kommen 135 Cub.-Cent., während in die andere für die äufsere Luft nur 90 Cub.-Cent. kommen. Beide Röhren *k* aber werden von der entsprechenden Menge Flüssigkeit bis zu gleicher Länge (1 Meter lang) erfüllt *). In den Röhren mufs etwa noch 10 Cub.-Cent. Steigraum für die Laufblasen sein. In die unter sich ganz gleich grofsen kurzen Röhren *l* kommen in jede 90 Cub.-Cent. schwächeres Barytwasser. Die Cautschukpfröpfe werden luftdicht aufgesetzt, die Röhren unter sich und mit den kleinen Gasuhren, deren Zifferblätter zuvor auf Null gestellt werden, luftdicht verbunden, und zuletzt in die gehörige Schrägstellung gebracht. Hierdurch kann man auch beobachten, ob die Pfröpfe von *k* und *l* luftdicht schliefsen, ob sich nämlich die durch die Schrägstellung entstandene Niveaudifferenz der Flüssigkeit nicht mehr ausgleicht. Alle übrigen Theile der Leitung für die zu untersuchende Luft können vor oder nach einem Versuche auf ihre Dichtigkeit untersucht werden, theilweise durch die Wirkungen von Druck oder Saugen, theilweise dadurch, dafs man bekannte Volume Luft durch sie nach den kleinen Gasuhren leitet, und beobachtet, ob man Verluste hat, oder nicht. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs der luftdichte Schlufs unter den gegebenen Umständen mit Leichtigkeit zu erzielen und zu erhalten ist.

*) Hat man sehr kohlensäurereiche Luft, so nimmt man Röhren, die noch entsprechend mehr als 135 Cub.-Cent. Barytwasser fassen.

Der Versuch beginnt, sobald das zu untersuchende Individuum die Kammer *K* betritt. In diesem Augenblicke wird der Stand der grofsen Gasuhr und die Stundenuhr aufgeschrieben. So schnell als möglich darnach werden die beiden Theile der Stange *x* (Tafel II und III) verbunden und von diesem Augenblick an geht ein Bruchtheil sowohl der Luft, welche an der Thüre *L* der Kammer *K* (Tafel II) in diese eintritt, als auch von jener Luft, welche aus *K* durch *M* abströmt, durch den Untersuchungsapparat, um in den Kugelapparaten *r* und *s* das Wasser und in den Röhren *k* und *l* die Kohlensäure vollständig abzugeben, und zwar ununterbrochen, so lange der Versuch dauert, in stets gleichem Tacte.

Wenn der Versuch im Gange ist, bestimmt man die Gehalte des verwendeten Barytwassers, des stärkeren und des schwächeren. Man macht von jedem zwei Proben mit 30 Cub.-Cent., die um kein 1/10 Cub.-Cent. Oxalsäurelösung differiren dürfen. Dann hat man bis zur Beendigung des Versuches eigentlich nichts mehr zu thun, wenn man nur die Gesammtmenge der ausgeschiedenen oder entwickelten Kohlensäure bestimmen will, denn der Heizer, die Maschine und die Apparate besorgen alles Uebrige. Will man übrigens auch die Schwankungen im Kohlensäuregehalte der Luft zu verschiedenen Zeiten kennen lernen, so dient dazu die Saug- und Druckpumpe *N* auf Tafel II. Man nimmt mit ihr Luft aus dem Untersuchungsrohre *M*, und drückt sie in die calibrirte Flasche *O*, die 6 bis 7 Liter fafst. Man wascht mit Luft aus *M* die Flasche *O* so lange aus, bis man sicher sein kann, nun wirklich nur mehr Luft aus *M* in ihr zu haben. Um aber diese Luft nicht für die Messung des ganzen Luftstromes in *H* zu verlieren, führt man sie aus *O* wieder in *M* ein, aber an einer Stelle, wo sie keine Aenderung mehr auf die Zusammensetzung der Luft ausüben kann, welche von

der kleinen Quecksilberpumpe zur fortlaufenden Untersuchung aus *M* gezogen wird. Die aus *M* in *O* gebrachte Luft wird dann mit Barytwasser ganz ähnlich auf Kohlensäure untersucht, wie ich es im Wesentlichen schon bei einer anderen Gelegenheit (Ueber den Luftwechsel in Wohngebäuden; München 1858, Cotta'sche Buchhandlung, S. 1 bis 18) beschrieben habe. Wenn diese Art der Bestimmung auch nicht die absolute Schärfe hat, wie sie durch den Apparat auf Tafel III erzielt wird, so läfst sie doch mit grofser Sicherheit erkennen, in welchem Mafse zu verschiedenen Zeiten des Versuches eine relative Vermehrung oder Verminderung der Kohlensäure sich zeigt.

In dem Befeuchtungsapparate *F* Tafel II mufs hie und da Wasser aufgegossen werden. Den Grad der Befeuchtung der Luft kann man an einem Psychrometer beobachten, welches neben *F* bei *e* in der Leitungsröhre luftdicht eingepafst ist.

Alle zwei Stunden müssen die Thermometer an der grofsen Gasuhr *H* in dem Rohre *D*, und ebenso an den beiden kleinen Gasuhren *h* abgelesen und aufgeschrieben werden. Ich habe sie anfangs in viel kürzeren Zwischenräumen beobachtet, aber die Praxis hat ergeben, dafs zwei Stunden eben so genaue Durchschnitte liefern, als 10 Minuten. Scheint die Sonne ins Local, so müssen die Gasuhren vor den Strahlen derselben geschützt werden, am Einfachsten durch Niederlassen dichter Fenstervorhänge. Die Thermometerablesungen können jedem gewissenhaften Menschen übertragen werden, nachdem man ihn einige Zeit darin geübt und controlirt hat.

Will man den Versuch zu einer bestimmten Zeit unterbrechen, so schliefst man eine halbe Minute zuvor den Dampf von der Maschine ab. Die Bewegung des Saugapparates geht dann erfahrungsgemäfs noch eine halbe Minute fort, bis

das schwere Gewicht *F* auf dem Boden des Schachtes angelangt ist. In dem Augenblick, als der Luftstrom im Apparate stille steht, hören mit den grofsen Saugcylindern auch die Untersuchungspumpen zu arbeiten auf.

Sobald diese stille stehen, notirt man die Zeit, wann der Versuch sein Ende nahm, und läfst das Versuchsindividuum die Kammer verlassen. Dann liest man den Stand der grofsen Gasuhr und der beiden kleinen Gasuhren ab. Kleine Kolben mit guten Cautschukpfröpfen hat man in Bereitschaft, welche das Barytwasser aus den Röhren *k* und *l* eben zu fassen vermögen. Der Hals der Kolben mufs so weit sein, dafs die Pipette zur Herausnahme der zu titrirenden Proben eingeführt werden kann. Auch ist es gut, die Kolben nicht überflüssig grofs zu wählen und sie zuvor an einem offenen Fenster mit einem Glasrohre so auszusaugen, dafs sie sicher gleichmäfsig mit frischer, möglichst kohlensäurearmer Luft gefüllt sind. Nachdem man die Röhren *k* und *l* (Tafel III) horizontal gestellt, nimmt man die Verbindungen auseinander, entleert das Barytwasser in die bereit gehaltenen und genau bezeichneten Kölbchen und verschliefst sie luftdicht mit einem Cautschukpfropfe.

Um beim Titriren möglichst wenig kohlensauren Baryt in die Flüssigkeit zu bekommen, läfst man den Niederschlag zuvor gut absitzen, und saugt aus dem klaren Theil eine Pipette von 30 Cub.-Cent. voll, verschliefst das Saugrohr vorläufig mit der Zunge, hebt die Pipette aus dem Kölbchen, und stellt erst dann auf den Theilstrich der Pipette scharf ein, nachdem man die Ausflufsröhre mit einem Finger der einen Hand so lange verschlossen hielt, bis man die Pipette mit der anderen Hand wie gewöhnlich gefafst und mit einem Finger das Einsaugrohr bedeckt hat. Will man sogleich nach dem Ansaugen mit einem Finger und nicht zuerst und vorläufig mit der Zunge verschliefsen, so wird der Niederschlag

von kohlensaurem Baryt stets stark aufgewühlt werden. Merkliche Mengen Niederschlag finden sich nur in den Röhren *k*, am meisten natürlich in der für die innere Luft. Die Röhren *l* bleiben meist ganz klar, wenn der Versuch auch 24 Stunden dauert.

Vom Barytwasser aus den Röhren *k* macht man zur Ermittelung des beiläufigen Gehaltes zuerst eine Probe von nur 5 Cub.-Cent., dann erst titrirt man zweimal 30 Cub.-Cent. Von dem verwendeten Barytwasser bleibt ein Theil an den Wandungen der Röhren hängen, und was neben den zu titrirenden Proben übrig bleibt, kann zum Ausspülen der Pipetten benutzt werden. Nach meiner Erfahrung genügt es, eine Pipette für 30 Cub.-Cent. zweimal mit 8 bis 10 Cub.-Cent. desjenigen Barytwassers auszuspülen, welches man titriren will.

Die Titrirungen sind bei gutem Tageslicht vorzunehmen, da der Unterschied zwischen gelb und rothbraun auf dem Curcumapapier gegen das Ende der Reaction einer guten Beleuchtung bedarf, um bis zur äufsersten Grenze wahrgenommen zu werden.

5. Berechnung eines Versuches.

Die in der grofsen Gasuhr und in den beiden kleinen Gasuhren gemessenen Luftmengen müssen, um genau vergleichbar zu sein, auf gleiche Temperatur und Feuchtigkeit gebracht werden. Hierzu dienen die zweistündigen Thermometerbeobachtungen. Unter den gegebenen Verhältnissen kann die Luft bei der beobachteten Temperatur auch als mit Feuchtigkeit gesättigt angenommen werden. Ich beobachtete in einer Reihe von Versuchen ein Psychrometer, welches in der Leitung an der Stelle angebracht war, wo die Luft aus der grofsen Gasuhr ins Rohr *D* (Tafel II) übergeht.

Die Differenz zwischen dem trockenen und dem feuchten Thermometer betrug nie mehr als 1, meistens nur einige $^1/_{10}$ Grade der Celsius'schen Skala. Diese Differenz, welche trotz des Befeuchtungsapparates *F* und des Wassers in der Gasuhr noch bleibt, kann vernachlässigt werden; der Fehler beträgt nicht $^1/_{10}$ pC. im Durchschnitt. Der Barometerstand wirkt ohnehin auf alle Mefsapparate gleich. Da die beiden kleinen, nebeneinander stehenden Gasuhren stets fast gleiche Temperatur zeigen, so bringt man die Angabe der grofsen Gasuhr auf die Temperatur und die derselben entsprechende Feuchtigkeit der beiden kleinen Gasuhren, wozu ich stets die Bunsen'schen Tafeln gebrauche. Die Temperatur in der grofsen Gasuhr ist namentlich im Winter oft bedeutend (5 bis 6 Grade) niedriger, als in den kleinen, weil der Befeuchtungsapparat *F* und die grofse Wassermasse in *H* viel langsamer die Temperatur des beheizten Raumes annehmen, als *h*. Zur Berechnung des Einflusses des Dunstdruckes auf das Volumen genügt es, den mittleren Barometerstand des Ortes ein für allemal zu Grunde zu legen. Ich habe für München 715 Millimeter angenommen, und berechne, wie vielmal $^1/_{715}$ des Volums zugezählt oder abgezogen werden mufs.

Eine kleine Unrichtigkeit in der vergleichenden Messung der Luftproben und des ganzen Stromes liegt in dem Umstande, dafs die untersuchte Luft kohlensäurefrei, die gesammte Luftmasse aber sammt ihrer Kohlensäure gemessen wird. Diese Unrichtigkeit liefse sich durch Rechnung ausgleichen, aber theils die Rechnung, theils die Genauigkeit der Controlversuche beweisen, dafs eine solche Correction bei der Kleinheit der Gröfse überflüssig ist. Zudem ist es ein Fehler im entgegengesetzten Sinne des vorigen, wo die nicht völlige Sättigung des Luftstromes mit Wasserdunst vernachlässiget wird. Es mögen sich Beide in der Mehrzahl der Fälle compensiren.

Man berechnet zunächst, wie viel Gramme Kohlensäure nach dem Resultate der Titrirungen 1000 Liter der eintretenden und 1000 Liter der austretenden Luft enthalten haben. Man rechnet bis einschlüssig zur vierten Decimalstelle, also bis auf $^1/_{10}$ Milligramm. Dazu hat man ein Recht, weil man auch noch $^1/_{10}$ Milligramm durch Titrirung bestimmt hat. Zieht man den Kohlensäuregehalt der einströmenden Luft von dem der abströmenden Luft ab, so erhält man eine Differenzzahl, welche ausdrückt, um wie viel je 1000 Liter Luft an Kohlensäure zugenommen haben. Wenn man nun weiſs, wie viel Liter durch die groſse Gasuhr gegangen sind, so weiſs man auch, wie viel Kohlensäure darin enthalten ist.

Einer besonderen Berechnung unterliegt noch der Inhalt der Respirationskammer, d. i. die Luft, welche wohl in den Apparat eingetreten, aber noch nicht durch das Untersuchungsrohr und die Gasuhr gegangen ist. Man kennt den Inhalt der Kammer, er beträgt nach Abzug des Fuſsbodens und der Möbel 12 Cubikmeter oder 12000 Liter. Eine gewisse Gleichmäſsigkeit in Entwickelung der Kohlensäure vorausgesetzt, wird die Menge der zuletzt in der Kammer entwickelten und zurückgebliebenen Kohlensäure proportional sein der Kohlensäure in der durch die groſse Gasuhr gegangenen Luft, wenn man sie auf ein um 12000 Liter kleineres Volumen berechnet; denn die anfänglich in der Kammer befindlichen 12000 Liter sind einer Verdünnung, einer Verringerung der Differenz im Kohlensäuregehalte gleich zu achten. Sind z. B. 500000 Liter durch die groſse Gasuhr gegangen, und berechnen sich dafür aus der Differenz im Kohlensäuregehalte der äuſseren und inneren Luft 500 Grammen, also auf 1000 Liter 1 Gramm Kohlensäure, so fragt man sich, wie viel noch in 12000 Litern in der Kammer enthalten ist, wenn in 500000 minus 12000, d. i. in 380000 Litern 500 Grammen gefunden worden sind. In diesem Falle wären

also 500 und 15,8 Gramme Kohlensäure entwickelt worden. Ich habe meinen Freund und Collegen Prof. Dr. Seidel gebeten, diesen Calcul auf seine mathematische Berechtigung zu prüfen, und von ihm die Versicherung erhalten, dafs der ihm anhaftende Fehler bereits verschwindend klein wird, sobald nur so viel Luft durch die grofse Gasuhr gegangen ist, dafs die Menge 5mal den Inhalt der Kammer ausmacht, nämlich $^1/_6$ pC., und bei 6maligem Durchgang nur noch $^1/_{20}$ pC. Ich habe Anfangs bei den Controlversuchen die in der Kammer bleibende Luft auf eine umständliche und mühsame Weise eigens untersucht; es hat sich aber ergeben, dafs die directe Bestimmung der Kohlensäure in der Kammer und die durch diese Rechnung gefundene Menge stets übereinstimmten, wenn der Versuch überhaupt stimmte.

Wenn man will, kann man auch noch die Kohlensäuremenge addiren, welche der Luft entspricht, welche aus dem Untersuchungsrohre *M* zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes verwendet worden ist. Da diese Menge aber selbst in 24 Stunden noch lange keinen Gramm Kohlensäure beträgt, so habe ich sie stets aufser Acht gelassen.

Mit Hülfe der sich ergebenden Differenzen zwischen ein- und abströmender Luft und des berechneten Gehaltes der rückständigen Luft in der Kammer erhält man gerade so wie die Kohlensäure auch die Menge Wasser. Die Menge Wasserstoff und Grubengas ergiebt sich aus der Differenz der Mengen Kohlensäure und Wasser der ungeglühten und der geglühten Luftproben.

7. Controlversuche.

a. *Kohlensäure.* — Alle theoretischen Untersuchungen und Betrachtungen für sich allein wären nicht im Stande gewesen, mich über die Leistungen eines Apparates zu beruhigen, der als wissenschaftliches Mefsinstrument alle bisher

üblichen Dimensionen so sehr überschreitet. Schon beim Entwurfe des Planes hatte ich mir vorgenommen, durch Controlversuche auf rein practischem Wege die Fehlergrenzen des Apparates zu ermitteln. Das geeignetste und der Respiration am nächsten kommende Mittel der Controle schien mir, einen kohlenstoffhaltigen Körper von bekanntem Kohlenstoffgehalte während des Versuches in diesem Luftstrome zu verbrennen, und zu untersuchen, wie weit die theoretisch berechnete und die practisch gefundene Menge Kohlensäure zusammenstimmen. Am geeignetsten zu einer solchen Verbrennung ist wohl eine gute Stearinkerze, die in ruhiger Luft ohne allen Rufs und Rauch verbrennt. Ich wählte zuletzt eine Sorte (4 Stücke in einem Paket) aus der v. Beck'schen Fabrik in München. Theils ich, theils mein Assistent Herr Büller machten eine Reihe von Kohlenstoffbestimmungen mit solchen Kerzen. Das Mittel der um 1 bis 2 Zehntelprocente differirenden Analysen ergab 76,6 Procente Kohlenstoff*). Der Docht einer Stearinkerze macht kein Procent vom Gewichte aus, und der Fehler, der dadurch entsteht, dafs ein Gewicht Docht um $^1/_3$ weniger Kohlenstoff als ein gleiches Gewicht Stearin enthält, kann ganz vernachlässigt werden.

Bei diesen Controlversuchen war das Anzünden der Kerze in der Kammer gleich bedeutend mit dem Eintritte eines lebenden Objectes bei einem wirklichen Respirationsversuche. In dem Augenblicke, wo der Versuch unterbrochen wurde, wurde auch die Kerze gelöscht. Da die Kerzen vor und nach dem Versuche gewogen wurden, so wufste man,

*) Bei früheren Versuchen hatte ich oft Stearinkerzen von viel höherem Kohlenstoffgehalte, $78^1/_2$ pC. und darüber. Der Kohlenstoffgehalt der Stearinkerzen schwankt mit der Menge Cocostalg oder Wachs, welche der reinen Stearinsäure zugesetzt wird.

wie viel Stearin verbrannt war; aus der Elementaranalyse des Stearins war bekannt, wie viel Kohlenstoff und wie viel Kohlensäure das verbrannte Stearin entsprach. Dauerte der Versuch länger, als 1 Kerze brennen konnte, so waren 2 oder mehr gewogene Kerzen in der Kammer aufgestellt, die nach und nach einzeln angezündet und ausgelöscht wurden. Das Anzünden und Auslöschen konnte durch die drehbare Rosettenöffnung in der Thüre *L*, Tafel II bewerkstelligt werden, ohne die Thüre selbst zu öffnen.

Hier folgt die schematische Aufschreibung eines Versuches:

Versuch Nr. 1.

	Stunde.	Minute.	Tag.	Monat und Jahr.	Bemerkungen.
Anf. d. Versuches	Vorm. 10	—	14	März 1861.	Controlversuch mit einer Stearinkerze. Nach der Elementaranalyse enthielt das Stearin 76,6 pC. Kohlenstoff. Beim Versuch verbrannten 103,725 Grm. Stearin, = 79,3 Grm. Kohlenstoff = 290,7 Grm. Kohlens. Kohlensäure in d. durchgeströmt. Luft 270,8 Grm. Rückständ. Kohlens. in d. Kammer 18,2 Grm. Gesammtmenge d. gef. Kohlensäure 289,0 Grm. Darin enthaltener Kohlenst. 78,8 Grm.
Ende des „	Abends. 7	42	14	„ „	

Stand der Gasuhr zu Ende	552369
„ „ „ „ Anfang	545750

	Engl. Cubikfufse.
Durchgeströmte Luftmenge	6619
Correction für Temperatur	96,6
„ „ Wasserdunst	25,6
Gesammtmenge	6741,2
In Litern ausgedrückt	190878,7

Gehalt des Barytwassers in den langen Röhren vor dem Versuche 30,3

„ „ „ „ „ kurzen „ „ „ „ 30,3

Untersuchung									
der einströmenden Luft.					der abströmenden Luft.				
Untersuchte Luftmenge 47,3 Liter.					Untersuchte Luftmenge 49,7 Liter.				
Baryt-wasser.	Inhalt in Cub.-Cent.	Gehalt nach d. Versuche*).	Kohlensäure in Milligrammen.	Kohlensäure in 1000 Litern in Grammen.	Baryt-wasser.	Inhalt in Cub.-Cent.	Gehalt nach d. Versuche.	Kohlensäure in Milligrammen.	Kohlensäure in 1000 Litern in Grammen.
Lange Röhre . .	90	20,8	28,5		Lange Röhre . .	135	9,5	93,6	
		20,8		0,6342			9,5		2,0523
Kurze Röhre . .	90	29,8	1,5		Kurze Röhre . .	90	27,5	8,4	
		29,8	30,0				27,5	102,0	

Kohlensäuredifferenz in 1000 Litern der ein- und abströmenden Luft . . . . 1,4181 Gramme.

Kohlensäuredifferenz in 1000 Litern der rückständigen Luft in der Kammer . . . . . . 1,5133 Gramme.

Thermometer an den Gasuhren nach Celsius.

Zeit der Beobachtung.	Kleine Gasuhren.		Grofse Gasuhr.	
	a.	b.	trockenes Th.	feuchtes Th.
12 Uhr	14,8	14,6	10,6	10,4
2 „	15,4	15,2	11,2	10,7
4 „	15,4	15,2	11,3	10,5
6 „	15,4	15,4	11,4	10,5
7 „ 40 Minut.	14,8	14,8	11,1	10,5
Mittel	15,16	15,02	11,1	10,5

Ich will hier noch eine Anzahl von Controlversuchen folgen lassen, welche in fortlaufender Reihe mit denselben Kerzen gemacht worden sind, um zu zeigen, wie weit die Sicherheit des Apparates *durchschnittlich* geht. Statt in allen

*) Unter Gehalt des Barytwassers versteht man immer die Anzahl von Cub.-Cent. Normalsäure, d. i. von Milligrammen Kohlensäure, welche 30 Cub.-Cent. Barytwasser zur Sättigung erfordern.

Einzelheiten, wie beim Versuche 1, theile ich die Uebrigen gleich im Resultate mit, indem ich noch bemerke, dafs jede vorgekommene Rechnung controlirt worden ist.

2. Der Versuch dauerte 7 Stunden 34 Minuten. Es verbrannten 81,6 Gramm Stearin . . . = 229,1 Grm. Kohlensäure.

Durch den Apparat gingen 154251 Liter Luft mit	210,3	„	„
In der Kammer blieben zurück 12000 Liter Luft mit	17,7	„	„
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	228,0	„	„

3. Der Versuch dauerte 10 Stunden. Es brannten gleichzeitig zwei Kerzen. Es verbrannten 210,2 Grm. Stearin . . . . . = 590,3 Grm. Kohlensäure.

Durch den Apparat gingen 330945 Liter Luft mit	569,0	„	„
In der Kammer blieben zurück 12000 Liter Luft mit	21,4	„	„
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	590,4	„	„

4. Der Versuch dauerte 10 Stunden. Es verbrannten 102,8 Grm. Stearin . . . . . . = 288,7 Grm. Kohlensäure.

Durch den Apparat gingen 187210 Liter Luft mit	267,7	„	„
In der Kammer blieben zurück 12000 Liter Luft mit	18,3	„	„
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	286,0	„	„

5. Der Versuch dauerte 10 Stunden. Es brannten gleichzeitig zwei Kerzen. Es verbrannten 215,9 Grm. Stearin . . . . = 606,4 Grm. Kohlensäure.

Durch den Apparat gingen 185049 Liter Luft mit	567,3	„	„
In der Kammer blieben zurück 12000 Liter Luft mit	39,3	„	„
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	606,6	„	„

Stellt man diese fünf Versuche, welche in fortlaufender Reihe gemacht worden sind, zusammen, und vergleicht die Mengen Kohlensäure, welche aus dem verbrannten Stearin berechnet und durch den Versuch wirklich gefunden worden sind, so wird sich daraus die durchschnittliche Genauigkeit der ganzen Methode ergeben.

	Berechnet	Gefunden
I.	290,7	289,0
II.	229,1	228,0
III.	590,3	590,4
IV.	288,7	286,0
V.	606,4	606,6
Summa	2005,4	2000,0

Die berechneten Mengen verhalten sich durchschnittlich zu den gefundenen wie 100 : 99,7. Der gröfste Fehler, der sich zeigt (Versuch IV), beträgt nicht einmal ein ganzes Procent, während die durchschnittliche Genauigkeit sich zu $^3/_{10}$ pC. ergiebt. Auf eine gröfsere durchschnittliche Genauigkeit können nur wenige Methoden der analytischen Chemie Anspruch machen, und es kann dieser Respirationsapparat, obwohl er die Form einer kleinen menschlichen Wohnung hat und zu seinem Betriebe eine Dampfmaschine braucht, doch mit vollem Rechte darauf Anspruch machen, unter die Reihe der exacten wissenschaftlichen Mefsapparate eingereiht zu werden. Bei den Versuchen an Menschen und Thieren, zu denen der Apparat seither schon vielfach benutzt worden ist, sind Fälle vorgekommen, die Controlversuchen ähnlich sind; man hat z. B. in der Nahrung eine gewisse Menge Stärke durch ihr Aequivalent Zucker ersetzt, wodurch die Kohlenstoffmenge der Nahrung unverändert blieb, was auch mit der ausgeathmeten Kohlensäure der Fall sein mufste.

An einem Menschen wurde z. B. zweimal die Ausscheidung von Kohlensäure im Hunger untersucht. Jedem Versuche gingen die gleichen Umstände, gleiche Ernährung, gleiches Körpergewicht, gleiches Befinden vorher; es war also mit Sicherheit auch eine gleiche Menge Kohlenstoff in den Ausscheidungen durch Haut und Lungen zu erwarten. Jeder Versuch dauerte 24 Stunden. Das Befinden im Apparat, der Schlaf während der Nacht war beidemal sehr gut.

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Versuchen war die Temperatur der Luft, die um mehr als 9° differirte.

Beim ersten Versuche gingen durch den Apparat 516239 Liter Luft bei 25° C. mit	647,5	Grm. Kohlensäure.
In der Kammer waren in den rückständigen 12000 Litern Luft noch enthalten .	15,4	„ „
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	662,9	„ „
Beim zweiten Versuche giengen durch den Apparat 496588 Liter Luft bei 16,4° C. mit . . .	647,5	Grm. Kohlensäure.
In der Kammer waren in den rückständigen 12000 Litern Luft noch enthalten .	16,0	„ „
Gesammtmenge d. gefundenen Kohlensäure	663,5	„ „

Beim ersten Versuche war die Temperaturdifferenz zwischen der grofsen Gasuhr und den kleinen 2° C., beim zweiten nur 0,2° C.; das erste Mal war mehr, das zweite Mal weniger Luft durchgegangen, was von Schwankungen in der Reibung des Bewegungsapparates abhängt, in Folge davon die Saugcylinder einmal unmerklich schneller oder langsamer gehen, — die Differenz im Kohlensäuregehalte der ein- und abströmenden Luft war beide Mal eine ganz andere, — aber trotzdem ergab sich ihr Endresultat, die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge Kohlensäure, für beide Versuche gleich.

Hiermit dürfte die Frage über die Genauigkeit und Brauchbarkeit des Apparates erledigt sein, der in kleinerem Mafsstabe, für kleinere Thiere, selbst für Pflanzen ausgeführt, eben so sichere Resultate geben wird, wie im Grofsen. Die Dimensionen können aber auch noch gröfser, als im gegenwärtigen Falle genommen werden, ohne *die Genauigkeit* zu beeinträchtigen, wenn nur die Differenz im Kohlensäuregehalte der ein- und abströmenden Luft nicht gar zu klein wird.

Der hier angewendete Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft eignet sich vor allen bisher angewendeten auch ganz vorzüglich zur Bestimmung dieses Gases

und seiner Schwankungen in der freien atmosphärischen Luft. Ich habe gefunden, dafs eine Luft nie ganz kohlensäurefrei wird, wenn man sie mit geringer Geschwindigkeit und während längerer Zeitdauer durch ein System von Absorptionsröhren saugt, in welchen auch nur die geringste Gelegenheit zur Diffusion gegeben ist, oder nur eine Spur von Undichtigkeit vorhanden ist; dafs aber beide Fehlerquellen verschwinden, sobald man anstatt wie bisher mit Aspiratoren zu *saugen*, mit einer Quecksilberpumpe die Luft durch*drückt*. Dieser kleine Umstand ist für die exacte Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlensäure von grofser Wichtigkeit. Auf dem von mir eingeschlagenen Wege gelingt es leicht, die Kohlensäure vollständig aus einer atmosphärischen Luft zu entfernen. Als Beweis sei hier am Schlusse noch ein Versuch erwähnt, der lediglich zur Entscheidung dieser Frage angestellt worden ist :

Während 7 Stunden 42 Minuten wurden von einer Quecksilberpumpe 38,3 Liter atmosphärische Luft durch drei aufeinanderfolgende, mit Barytwasser gefüllte Röhren gedrückt. In jeder Röhre befanden sich 90 Cub.-Cent. Barytwasser. Dieses hatte vor dem Versuche einen Gehalt von 30,4. Nach dem Versuche war der Gehalt desselben

in der ersten Röhre 23,6
„ „ zweiten „ 30,2
„ „ dritten „ 30,4

Jede Gehaltbestimmung wurde zweimal mit genau übereinstimmendem Resultate gemacht. Man ersieht daraus, dafs in der dritten Röhre wirklich keine Kohlensäure mehr anlangte.

b. *Wasser*. — Für die Controlversuche über die Wasserbestimmung wurde im Apparate theils Weingeist von bekannter Zusammensetzung verbrannt, theils Wasser verdunstet, indem man eine kleine Weingeistflamme unter ein mit Wasser gefülltes Metallgefäfs brachte. Eine Untersuchung des Wassergehaltes der einströmenden und eine gleiche Untersuchung des Wassergehaltes der abströmenden Luft mufste den Zuwachs

durch Verbrennung und Verdunstung im Luftstrome und im Rückstande der Kammer gerade so wie bei der Kohlensäure ergeben, vorausgesetzt, dafs sich in der Kammer kein Wasser condensirt, und dafs der zur Untersuchung genommenen Luft das Wasser so vollständig entzogen werden kann, dafs die Differenz mit der nöthigen Schärfe hervortritt. Die erste Voraussetzung erfordert, dafs die in den Apparat einströmende Luft nie bis zu dem Grade mit Wasser gesättigt sei, dafs die in der Kammer hinzukommende Menge darin nicht mehr gasförmig bleiben könnte, was man an einem Wasserbeschlag an den Glasfenstern der Kammer sofort wahrnehmen müfste. Diese Bedingung ist fast zu allen Jahreszeiten leicht einzuhalten, widrigenfalls man sich nach einem Vorschlag Henneberg's mit absorbirenden Mitteln hilft, die man in die Kammer bringt und vor und nach dem Versuche wägt.

Ferner ist aber auch erforderlich, dafs sich in der Kammer keine hygroscopischen Substanzen befinden, welche Wasser aufnehmen oder abgeben, und vor und nach dem Versuche nicht gewogen werden könnten. Der hölzerne Fufsboden, der den Blechboden der Kammer bedeckt, verursachte Anfangs sehr merkliche Fehler, bis er mit Leinöl getränkt, gefirnifst und zuletzt noch mit Wachsleinwand überdeckt wurde. Bei einer beträchtlichen Wasserverdunstung wirkt, wie sich zeigen wird, selbst der Oelanstrich des Bleches im Innern der Kammer etwas hygroscopisch; doch beträgt der Fehler bei einem 24 Stunden dauernden Versuche im ungünstigsten Falle etwa $1^1/_2$ pC. Bei kürzer dauernden Versuchen wäre er natürlich gröfser, könnte aber auch dafür durch Controlversuche gefunden und in Rechnung gezogen werden.

Um den Grad der Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung bei der Wasserbestimmung, ferner den Einflufs der hygroscopischen Eigenschaft der Kammer zu veranschaulichen, theile ich die drei folgenden Versuche mit :

I. Am 17. Februar 1862.

In 8 Stunden verbrannten 122,9 Grm. Weingeist (= 108,1 Alkohol und 14,8 Wasser) und verdunsteten aus der über der Flamme stehenden Schale 398,3 Grm. Wasser, was zusammen 540 Grm. Wasser entspricht. 1000 Liter einströmende Luft hatten 5,1351 Grm. Wasser.
1000 Liter abströmende Luft hatten 7,8356 „ „
Die durchgeströmte Luft betrug 174426 Liter, ihre mittlere Temperatur 16° C.

Es wurden gefunden im Strome	471,0
rückständig in der Kammer	34,8
	505,8 Grm. Wasser.

Nimmt man diesen Fehler von 6,4 pC. als Folge einer Wassercondensation, einer Ausgleichung zwischen dem erhöhten Wassergehalte der Luft und der hygroscopischen Eigenschaft der Kammerwände, so mufs der Fehler mit der Zeitdauer des Versuches immer kleiner werden, und er müfste nach 12 Stunden 4,3 pC., nach 24 Stunden 2,2 pC. betragen.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurden zwei weitere Controlversuche, der eine mit 12-, der andere mit 24stündiger Dauer angestellt.

II. Am 19. Februar 1862.

In 12 Stunden verbrannten 181,8 Grm. Weingeist (= 159,9 Alkohol und 21,9 Wasser) und verdunsteten 546,5 Grm. Wasser, was zusammen 756,1 Grm. Wasser entspricht.
1000 Liter der einströmenden Luft hatten 5,6077 Grm. Wasser bei 16,5° C.
1000 „ „ abströmenden „ „ 8,2402 „ „ „ „
Die durchgeströmte Luft betrug 264519 Liter.

Es wurden gefunden im Strome	696,3
rückständig in der Kammer	33,1
	729,4 Grm. Wasser.

Fehler 3,6 pC. minus.

III. Am 21. Februar 1862.

In 24 Stunden verbrannten 250,4 Weingeist (= 220,3 Alkohol und 30,1 Wasser) und verdunsteten 1184,3 Grm. Wasser, was zusammen 1423 Grm. Wasser entspricht.
1000 Liter der einströmenden Luft hatten 7,3847 Grm. Wasser bei 17,9° C.
1000 „ „ abströmenden „ „ 8,9456 „ „ „ „
Die durchgeströmte Luft betrug 586402 Liter.

Es wurden gefunden im Strome	1373,7
rückständig in der Kammer	32,0
	1405,7 Grm. Wasser.

Fehler 1,5 pC. minus.

Aus dieser Versuchsreihe geht deutlich hervor, wie die Genauigkeit der Wasserbestimmung mit der Zeitdauer des Versuches zunimmt. Es wird bei jedem Versuche so ziemlich gleich viel Wasser zur Ausgleichung der hygroscopischen Eigenschaft der Kammer aufgewendet; im ersten Versuche fehlen nämlich 34,2 Grm., im zweiten 27, im dritten 29 Grm. Wäre weniger Wasser in die Luft der Kammer gebracht worden, so hätten die Wände weniger absorbirt, denn die hygroscopische Eigenschaft der Körper wächst und nimmt ab mit dem Wassergehalte der Luft. Wenn der Wassergehalt der einströmenden äufseren Luft in der wärmeren Jahreszeit höher ist, nimmt dieser Fehler gleichfalls ab, weil zu dieser Zeit der Oelanstrich der Blechwände der Kammer mit der ohnehin feuchten Luft schon vor Beginn des Versuches sich mehr im hygroscopischen Gleichgewichte befindet, gerade so, wie z. B. unsere Holzmöbel im Sommer viel weniger arbeiten und sich werfen, als im Winter.

c. *Sauerstoff.* — Gleichwie man bei der Verbrennung eines organischen Körpers mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd aus dem Gewichte der organischen (verbrennlichen) Substanz und ihrer Verbrennungsproducte (Kohlensäure, Wasser und — wenn die Substanz stickstoffhaltig ist — auch Stickstoff) erfährt, wie viel Sauerstoff dem Kupferoxyd bei der Verbrennung entzogen worden ist, so kann man auf ganz analoge Weise erfahren, wie viel Sauerstoff in den Körper eines Menschen oder Thieres eintritt, während Kohlensäure und Wasser austreten. Da aus Versuchen, welche die Professoren Bischoff und Voit theils schon veröffentlicht haben, theils Letzterer namentlich noch veröffentlichen wird, hervorgeht, dafs man zur Annahme einer merklichen Aus-

scheidung von Stickstoff durch Haut und Lungen keinen Grund hat, was auch aus den schwankenden Angaben des Regnault'schen Apparates hierüber deutlich hervorgeht, sondern dafs sämmtlicher in der Nahrung genossener Stickstoff selbst bei monatelang fortgesetzten Beobachtungen in Harn und Koth bis auf ein zu vernachlässigendes Minimum wieder erscheint, so hat man es in der Respiration und Perspiration wesentlich nur mit Kohlensäure und Wasser, zeitweise vielleicht auch mit geringen Mengen Wasserstoff und Grubengas zu thun, wie Regnault und Reiset in einigen ihrer Versuche beobachtet haben. Wasserstoff und Grubengas werden durch Verbrennung eigens bestimmt, wie oben S. 17 bereits angegeben ist.

Um zu zeigen, bis zu welcher Genauigkeit der Sauerstoff auf diese Art gefunden wird, den ein in dem Luftstrom des Apparates verbrennender Körper verbraucht, dienen zum Schlusse noch ein Paar Controlversuche mit Stearinkerzen.

I. Am 28. März 1862.

In 8 Stunden 55 Minuten verbrannten 95,9 Grm. Stearin, welche nach der Elementaranalyse 269,1 Kohlensäure und 109,0 Wasser erzeugen und aus der Luft 280,6 Sauerstoff verzehren sollten.

Es enthielten

1000 Liter einströmende Luft	0,6953 Grm.	CO_2	und	8,2056 Grm.	HO
1000 Liter abströmende Luft	1,9990 „	„	„	8,6597 „	„

Die durchgeströmte Luft betrug 197072 Liter bei 15,6° C.

Es wurden gefunden im Strome	256,9 Grm.	CO_2	und	89,5 Grm.	HO
rückständig in der Kammer	16,5 „	„	„	5,9 „	„
	273,4 „	„	„	95,4 „	„

Die gefundene Menge Kohlensäure und Wasser (368,8) wiegt um 272,9 mehr, als das verbrannte Stearin (95,9), was als Sauerstoff aus der Luft in Rechnung kommt. Nach der Elementaranalyse verlangen 95,9 Grm. Stearin 280,6 Grm. Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung. Hätte der Versuch 24 Stunden gedauert, so wäre die Uebereinstimmung zwischen ihm und der Theorie sicherlich noch gröfser.

II. Am 25. April 1862.

In 8 Stunden verbrannten 93,7 Grm. Stearin, welche nach der Elementaranalyse 263,2 Grm. Kohlensäure und 106,5 Wasser geben und aus der Luft 276,0 Sauerstoff verzehren sollten.

Es enthielten

1000 Liter einströmende Luft 0,6751 Grm. CO_2 und 7,7282 Grm. HO
1000 Liter abströmende Luft 3,8061 „ „ „ 9,0691 „ „

Die durchgeströmte Luft betrug 70091 Liter bei 17,5° C. Es war nahezu die geringste Ventilation angewendet worden, welche der Apparat zuläfst.

Es wurden gefunden im Strome	219,5 Grm.	CO_2 und	93,9 Grm.	HO
rückständig in der Kammer	45,2 „	„ „	16,5 „	„
	264,7 „	„ „	110,4 „	„

Die gefundene Kohlensäure und das gefundene Wasser wiegen um 281,4 Grm. mehr, als das verbrannte Stearin, was als Sauerstoff aus der Luft in Rechnung kommt. Nach der Elementaranalyse bedürfen 93,7 Grm. Stearin 276,0 Grm. Sauerstoff zur Verbrennung. Hätte der Versuch 24 Stunden lang gedauert, so würde die Uebereinstimmung noch gröfser sein. Wegen der geringeren Ventilation hat dieser Versuch ein schärferes Resultat gegeben, als der vorige.

Untersuchungen über die Respiration;

von Dr. *Max Pettenkofer* und Dr. *Carl Voit*.

Nachdem der Respirationsapparat im physiologischen Institute dahier durch Controlversuche auf die Genauigkeit seiner Angaben bezüglich der Kohlensäure geprüft war, vereinigten wir uns zur Ausführung gröfserer Versuchsreihen, deren Ergebnisse wir in nachfolgender Tabelle mittheilen. Als Untersuchungsobject diente uns der gleiche Hund, der bis jetzt zu allen hier gemachten Untersuchungen über die Ernährung benutzt wurde. Er wurde meistentheils mit der betreffenden Nahrung ins Gleichgewicht gesetzt und unmittel-

bar nach der Fütterung in den im Apparat stehenden Käfig gebracht, woselbst er stets 24 Stunden lang verweilte. Die Aufsammlung und Analyse des auf diese Zeit entfallenden Harnes und Kothes geschah in derselben Weise, wie bei den früheren Untersuchungen über die Ernährung. Ueber die hierbei erhaltenen Resultate der Kohlensäureausscheidung sollen hier nur einige ganz allgemeine Betrachtungen angeknüpft werden, ohne schon jetzt auf eine weitere Verfolgung der Zersetzungen im Körper einzugehen.

I. *Versuche mit Bestimmungen der Kohlensäure.*

Alle Zahlen über Einnahmen und Ausgaben des Körpers sind als Gramme zu betrachten.

Tabelle I.

Nr.	Datum	Nahrung			Harn		Ausgeschied. Kohlensäure	Bemerkungen
		Fleisch und Brod	Fett, Stärke, Zucker od. Leim	Getrunkenes Wasser	Menge	Harnstoff		
	1861.							
1	19. Febr.	1800 Fl.	0	0	1093	126,6	656,2	33,3 Kilo-
2	24. „	400 Fl.	200 F.	578	288	31,3	590,8	grm. schwer.
3	27. „	400 Fl.	250 St.	390	312	30,8	544,9	5ter Tag d.
4	2. März	400 Fl.	250 Z.	350	276	26,9	537,8	Diät.
5	5. „	400 Fl.	200 L.	1088	889	83,1	513,0	
6	8. „	800 B.	0	963	410	21,3	580,2	
7	20. „	400 Zwieback	0	1455	493	31,9	517,6	
8	28. „	0	450 St.	405	309	13,6	545,7	
9	30. „	800 Fl.	450 St.	339	504	42,8	663,6	
10	1. April	1800 Fl.	450 St.	701	1035	105,7	840,8	
11	3. „	2500 Fl.	0	668	2117	180,8	783,3	2ter Tag.
12	5. „	0	0	123	269	24,9	380,1	2ter Tag.
13	8. „	0	0	25	151	12,3	357,6	5ter Tag.
14	11. „	0	0	15	152	10,1	334,5	8ter Tag.
15	19. „	0	350 F.	358	321	14,6	519,5	
16	21. „	800 Fl.	350 F.	453	483	45,1	598,1	
17	23. „	1800 Fl.	350 F.	1410	867	93,0	840,4	
18	4. Mai	0	700 St.	507	388	12,7	696,0	
19	15. „	0	200 L.	1050	966	64,5	853,5	
20	17. „	0	200 L. 200 F.	1600	1195	63,8	592,7	
21	19. „	200 Fl.	200 L.	1210	1014	72,4	513,8	
22	21. „	1800 Fl.	200 L.	1282	1852	170,9	658,2	
23	5. Juni	0	700 St.	869	392	13,8	547,1	
24	6. „	0	0	180	271	8,3	402,9	1ter Tag.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dafs die Kohlensäureausscheidung durch Haut und Lungen nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen ist; es ergiebt sich nämlich als Minimalwerth nach 10tägigem Hunger (Tabelle II) = 289,4 Grm. und als Maximalwerth bei der reichlichsten Nahrungszufuhr (1800 Grm. reines Fleisch und 350 Grm. Fett) = 840,4 Grm.; diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 2,9. Die Stickstoffabgabe geht durchaus nicht parallel der der Kohlensäure; denn die Harnstoffmengen schwanken in viel weiteren Grenzen, nämlich in den hier mitgetheilten Reihen von 8,3 bis 180,8 Grm.; diefs ist ein Verhältnifs wie 1 : 21,8. Obwohl nach unseren späteren Versuchen die ausgeathmete Kohlensäure kein genaues Mafs für die Oxydation im Körper darstellt, so kann man doch aus den grofsen Schwankungen derselben den Schlufs ziehen, dafs bei dem gleichen Individuum die in Folge der Zersetzungen gebildete Wärmemenge wenigstens um das Dreifache hin- und hergehen kann.

Versuche, welche Dr. Ranke jun. mit unserem Apparat an sich selbst angestellt hat, zeigen die Kohlensäurexhalation beim Menschen in viel engere Grenzen eingeschlossen; es wurden nämlich beim Hunger 660 Grm. und bei der möglichst reichen Nahrung 860 Grm. Kohlensäure gebildet. Der nur halb so schwere Hund scheidet im Maximum beinahe die gleiche Menge Kohlensäure aus, aber doppelt so viel Harnstoff, während die Minimalzahl der Kohlensäure und des Harnstoffs beim hungernden Hund entsprechend dem geringen Körpergewicht nochmal so klein ist, als beim Menschen. Die grofse relative Steigerung der Kohlensäuremenge und die absolute des Harnstoffs beim Hund gegenüber dem Menschen beruht in der Möglichkeit einer relativ gröfseren Aufnahme von Sauerstoff und einer absoluten von stickstoffhaltiger Nahrung.

Die Qualität und Quantität der im Körper verbrennenden Stoffe ist von dem gröfsten Einflusse auf die Kohlensäure, die durch Haut und Lungen entfernt wird, ebenso wie auf die Stickstoffmenge im Harn; die Bestimmung der Kohlensäure erhält also wie die des Harnstoffs nur unter der genauesten Berücksichtigung der Nahrung und aller Zersetzungen im Körper Bedeutung.

Während des Hungerns fällt zugleich mit der Harnstoff- auch die Kohlensäuremenge allmälig herab; schliefslich findet sich nur die Hälfte der Kohlensäureausscheidung als bei gewöhnlicher Nahrungsweise, welche den Körper auf seiner Zusammensetzung erhält; ein Beweis, dafs der Hungerzustand so wenig wie für die Harnstoffbildung für die der Kohlensäure das Mafsgebende ist, und dafs ein Plus darüber nicht eine Luxusconsumtion anzeigt. Wenn man aus dem Harnstoff die Menge der im Tag verbrannten stickstoffhaltigen Stoffe berechnet, so ergiebt sich beim Hunger in 24 Stunden noch eine Abgabe von etwa 100 Grm. Fett.

In den Versuchen 3 und 4 mit 400 Grm. Fleisch und einem Zusatz von 250 Grm. Stärke oder Zucker erschien aller Stickstoff und Kohlenstoff der Nahrung in 24 Stunden in den Excreten wieder, während in Versuch 2 mit einem Zusatz von 200 Grammen Fett wohl der Stickstoff, aber nicht aller Kohlenstoff wieder kam. Es läfst sich daraus schliefsen, dafs in den beiden ersten Fällen der Körper gerade auf seinem Bestande blieb, im dritten aber noch Fett ansetzte; man erkennt daraus die verschiedene Wirkung des Fetts und der Kohlehydrate.

In Versuch 5, wobei ebenfalls zu 400 Grm. Fleisch 200 Grm. Leim gereicht wurden, fanden wir sogar mehr Kohlenstoff durch Haut und Lungen entfernt, als in der Nahrung enthalten war, und zugleich nicht allen Stickstoff der letzteren

im Harn; hier gab daher der Körper noch eine stickstofffreie Substanz, wahrscheinlich Fett, her. Der Kohlenstoff von 800 Grm. Brod in Versuch 6 kam in 24 Stunden vollständig durch Haut und Lungen, Harn und Koth wieder zum Vorschein.

Als wir Fett oder Leim allein ohne Eiweifszusatz reichten, stellte sich Folgendes heraus. Der Körper des Hundes gab bei einer Fütterung mit 350 Grm. Fett (Vers. 15) noch stickstoffhaltige Substanz ab, aber der Kohlenstoff des verzehrten Fetts erschien durch die Respiration bei Weitem nicht wieder; wir folgern daraus einen Ansatz von Fett trotz einer Abgabe von stickstoffhaltigen Stoffen vom Körper. — Der Versuch 20 mit 200 Grm. Fett und 200 Grm. Leim verhält sich in Beziehung der Wirkungsweise auf den Organismus wie der vorige.

Bei Fütterung mit 200 Grm. Leim allein (Versuch 19) hat man zwar, wie in den eben erwähnten Beispielen, einen Verlust von Stickstoff, aber wir bestimmten mehr Kohlenstoff in der Kohlensäure als im Leim enthalten war, d. h. der Körper setzt nicht stickstofffreie Substanz wie in den beiden vorigen Versuchen an, sondern gab solche von sich her.

Von der gröfsten Bedeutung war für uns der Entscheid der Frage, ob sich der Kohlenstoff von übermäfsig viel reinem Fleisch in 24 Stunden in den Respirationsproducten finden läfst, wie der Stickstoff desselben im Harnstoff des Harns. Es hat sich herausgestellt, dafs diefs nicht der Fall ist; denn in dem Versuch 1 bei einer Fütterung mit 1800 Grm. Fleisch und in Versuch 11 mit 2500 Grm. Fleisch ging ziemlich viel Kohlenstoff ab. Es bleibt hier keine andere Möglichkeit übrig, als dafs bei der Zersetzung des Fleisches im Körper sich der Stickstoff als Harnstoff abtrennt, aber wegen Mangel an Sauerstoff nicht alle dabei entsprechende stick-

stofffreie sehr kohlenstoffreiche Substanz zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, sondern ein Theil derselben wahrscheinlich als Fett zurückgehalten und angesetzt wird. Man kann daher ein Thier mit reinem Eiweifs allein, ohne dafs es zu gleicher Zeit an Eiweifs zuzunehmen braucht, fettreicher machen.

Aus den Experimenten 16 und 17 mit 800 und 1800 Grm. Fleisch + 350 Grm. Fett liefs sich mit Leichtigkeit ein sehr starker Fettansatz entnehmen. Wir waren nun sehr gespannt darauf, ob man bei einer reichlichen Fütterung mit Stärke oder Zucker Anhaltspunkte für eine Bildung und einen Ansatz von Fett aus diesen Kohlehydraten beim fleischfressenden Hund gewinnen könnte. Aber weder bei einer Nahrung aus 800 Grm. oder 1800 Grm. Fleisch + 450 Grm. Stärke (Versuch 9 und 10), noch bei 450 Grm. Stärke allein (Versuch 8), war mit Sicherheit eine Fetterzeugung aus Stärke zu erschliefsen, da der nicht erscheinende und angesetzte Kohlenstoff eben so gut aus der bei der Zersetzung des Fleisches sich bildenden kohlenstoffreichen Substanz stammen kann. Bei den Versuchen 18 und 23, wobei der Hund die enorme Menge von 700 Grm. Stärke frafs, kam nun in der That viel weniger des in der Stärke enthaltenen Kohlenstoffs als Kohlensäure durch Haut und Lungen zum Vorschein, so zwar, dafs das Deficit nicht von dem dabei zersetzten Körperfleisch herrühren konnte; wir wagen aber daraus bis jetzt noch nicht zu entscheiden, ob hier wirklich aus Stärke im Körper Fett erzeugt worden ist, da ein Theil der übergrofsen Menge Stärke noch im Darm oder auch nicht völlig oxydirt im Körper sich hätte befinden können. Jedenfalls ist die Bildung von Fett auf Kosten von reinem Fleisch von der äufsersten Wichtigkeit, und wir halten es nach unseren bisherigen Untersuchungen für sehr wahrscheinlich, dafs jeder Ansatz von Fett im Körper nur durch Fett möglich ist, entwe-

der aus dem in der Nahrung aufgenommenen Fett, oder aus dem bei der Zersetzung von Fleisch im Organismus neu entstandenen. Bei Gegenwart von Stärke und Zucker wird sich danach das Fett nicht aus diesen, sondern aus dem durch sie vor der Verbrennung geschützten Fett des Fleisches erzeugen; wir machen hierbei zugleich die auf die durch Landwirthe allgemein gemachte Erfahrung der Wichtigkeit der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandtheile bei der Mästung aufmerksam.

II. *Versuche mit Bestimmungen der Kohlensäure, des Wassers und des Sauerstoffes.*

So interessant mehrere der Schlüsse sind, welche die vorhergehende Reihe von Versuchen zuläfst, so sahen wir doch bald ein, dafs Vieles, was die Zersetzung der Nahrung im Körper und den Verkehr zwischen ihm und der Atmosphäre betrifft, damit allein nicht entschieden werden kann. Man kann z. B. nicht entfernt sagen, aus welcher Quelle der Kohlenstoff stammt, der in der Kohlensäure austritt, ob aus Fleisch, Fett oder Stärke, wenn die Nahrung aus allen dreien gemischt ist. Insoferne gleiche Trockengewichte Eiweifs (Fleisch), Fett und Stärke (oder andere Kohlehydrate) sehr ungleiche Gewichte Sauerstoff zur Verbrennung brauchen, hätte man an der verzehrten Menge Sauerstoff einen Anhaltspunkt, zu schliefsen, welche Stoffe vorwaltend zur CO_2-Bildung verwendet worden sind. In den Versuchen von Regnault und Reiset wurde die verzehrte Menge Sauerstoff bestimmt, aber leider auf die Menge der Nahrung nicht die gebührende Rücksicht genommen. Es läfst sich somit über das Verhältnifs der verzehrten Menge O bei verschiedener Kost nichts Bestimmtes aussagen. Defshalb mufste uns sehr viel daran gelegen sein, die verzehrte O-Menge gegen-

über der ausgeschiedenen CO_2 jedenfalls annähernd zu erfahren. Auf welchem Wege diefs bei unserem Apparate und dem constanten beträchtlichen Luftwechsel in demselben möglich war, ist schon in dem vorhergehenden Aufsatz bei den Controlversuchen auseinandergesetzt worden.

Unter der Voraussetzung, dafs die Ausgabe durch Haut und Lungen als wesentlich nur aus Wasser und Kohlensäure bestehend anzunehmen sei, hofften wir alle hieher bezüglichen Fragen mit der Bestimmung dieser beiden Oxyde beantworten zu können. Unsere Art, den verzehrten Sauerstoff zu rechnen, wird am besten durch ein Beispiel erläutert.

Anfangsgew. d. Hunds		29944 Grm.	Endgewicht	29873	Grm.
Gefüttertes	Fleisch	500 „	Harn	438,8	„
	Stärke	200 „	Koth	1,1	„
	Fett	6,5 „	Kohlensäure	416,0	„
	Wasser	144,5 „	Wasser	359,9	„
		30795,0 „		31088,8	„

Um was die Summe der Gewichtsmengen nach dem Versuche gröfser ist, als vor dem Versuche, so viel ist Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden. Hiernach kann man sagen, dafs während 24 Stunden 293,8 Grm. Sauerstoff aus der durch den Apparat strömenden Luft vom Hunde verzehrt worden sind.

Diese Zahl beruht, wie schon erwähnt, auf der Voraussetzung, dafs aufser HO und CO_2 kein Stoff in wägbarer Menge durch Haut und Lungen ausgeschieden und kein anderer als O aufgenommen wird. Wir hatten uns schon durch frühere Versuche überzeugt, dafs aufser CO_2 keine andere C-Verbindung in gröfserer Menge ausgeschieden wird, als dafs sie höchstens 2 bis 3 Grammen Kohlenstoff in 24 Stunden entspricht, ebenso, dafs keine Ammoniakverbindung in berücksichtigenswerther Menge in die Luft übergeht, ein Resultat, was auch Regnault und Reiset erhalten haben.

Es blieb nur die Möglichkeit, dafs Wasserstoff ausgeschieden würde, oder Stickstoff in erheblicher Menge aus- oder eintreten könnte. Ersteres konnte bei dem geringen Gewichte des H keinen erheblichen Einflufs auf die Gewichtsbestimmung des O äufsern, und letzteres Bedenken erscheint nach den jetzt sehr zahlreichen, monatelang fortgesetzten und entscheidenden Versuchen von einem von uns (Voit) über das Erscheinen des in der Nahrung enthaltenen Stickstoffes im Harn und Koth als beseitigt betrachtet werden zu können. Dieses Bedenken hat sich wesentlich durch sehr fehlerhafte Versuche von Boussingault an Tauben in die Physiologie eingeschlichen. Die Unglaubwürdigkeit der Resultate von Boussingault, nach denen bei Tauben selbst 60 pC. des Stickstoffes im Futter in den festen und flüssigen Excrementen fehlen, mithin als gasförmiger N ausgeschieden sein sollten, erhellt unzweifelhaft auch aus den Versuchen von Regnault und Reiset, die auch mit Vögeln (Hühnern) experimentirten, und bald eine Ausscheidung, bald eine Aufnahme von N fanden; aber die Mengen sind so gering und nach beiden Seiten hin so schwankend, dafs darin ein Gesetz nicht im mindesten zu erblicken ist, und wir nehmen keinen Anstand, auch diese kleinen von Regnault erhaltenen Gröfsen vorläufig als Fehler des Apparates zu betrachten, die sich auch bei Controlversuchen mit Flammen sicher gezeigt haben würden. Bei den vielen Verbindungsstellen und der Anwendung von Cautschuc ist ein absolut dichter Schlufs des ganzen Apparates und die Vermeidung jeder Diffusion eine Unmöglichkeit, und bei dem geringen Volume der eingeschlossenen stagnirenden Luft und der langen Dauer eines Versuches müssen die Wirkungen selbst kaum bemerkbarer Undichtigkeiten und der Diffusion schon leicht wahrnehmbar sein. Es ist überhaupt sehr zu beklagen, dafs Regnault über sein sonst so geistreiches Verfahren

nicht die Probe durch Controlversuche (z. B. mit einer Stearinkerze statt eines lebenden Thiers) gemacht hat. Erst dann könnten diese kleinen Mengen bald aufgenommenen, bald abgegebenen Stickstoffes bei den Versuchsthieren auf unbedingte Glaubwürdigkeit Anspruch machen.

Wie grofs der mögliche Fehler in der Sauerstoffbestimmung nach unserer Methode ist, im Falle etwa ausgeschiedener Wasserstoff und Grubengas vernachlässigt wird, können wir an dem eben mitgetheilten Beispiele anschaulich machen, welches aus einer weiter unten folgenden Versuchsreihe genommen ist, in der diese Stoffe wirklich bestimmt worden sind. Es kommen auf 24 Stunden 7,2 Grm. H und 4,1 Grm. CH_2. Hiernach sind den früher berechneten 293,8 Grm. O noch 11,3 Grm. hinzuzuzählen und der Hund hatte 305,1 Grm. O (3 pC. mehr) aufgenommen. Dieser Fall von H-Ausscheidung ist bereits ein extremer. Solche noch mit diesem Fehler bei der Sauerstoffbestimmung behaftete Versuche sind die folgenden 19.

Tabelle II.

Nr.	Datum	Nahrung.			Harn		Ausgeschiedene		Aufgenommener Sauerstoff	In der CO_2 enthaltener Sauerstoff	Auf 100 Thl. aufgenommenen O in der CO_2 enthaltener	Bemerkungen über Kost und Gewicht des Hundes.
		Fleisch	Fett, Stärke o. Zuck.	Getrunkenes Wasser	Menge	Harnstoff	Kohlensäure	Wasser				
	1862											
1	4. März	1500	—	—	959	110,8	566,9	717,8	647,0	412,3	63,7	16 Tage lang sehr fleischreich und 32,8 Kilo schwer.
2	10. „	—	—	33	124	12,8	366,3	400,5	357,0	266,4	74,6	6. Hungertag
3	14. „	—	—	125	141	11,4	289,4	350,7	401,1	210,4	52,4	10. Hungertag, 29,8 Kilo.
4	21. „	1500	—	—	865	103,7	517,4	521,2	375,6	376,3	100,1	7. Tag Fleisch, 30,7 Kilo.
5	1. April	—	100 F.	214	138	10,7	301,9	223,2	216,6	218,6	100,9	8. Tag Fett, 29,3 Kilo.
6	3. „	—	100 F.	158	157	8,6	311,7	215,7	226,0	226,7	100,4	29,0 Kilo schwer.
7	7. „	1500	—	—	954	104,8	449,1	244,5	309,5	326,6	105,4	4. Tag Fleisch.
8	12. „	1500	—	—	987	109,4	511,8	389,4	423,6	372,2	87,8	9. Tag „
9	14. „	1500	—	—	1045	109,9	472,1	431,8	457,2	343,3	75,0	
10	16. „	1500	—	—	992	107,5	495,7	587,5	553,2	360,5	65,1	13. Tag 30,9 Kilo.
11	22. „	500	200 St.	144	451	42,1	423,8	?	?	308,2	?	6. Tag
12	27. „	500	200 „	159	390	41,8	410,6	368,6	393,3	298,6	75,9	
13	30. „	500	200 „	141	394	38,6	407,9	198,3	265,8	296,0	111,3	
14	2. Mai	500	200 „	147	418	40,5	411,1	205,4	262,3	298,9	113,9	
15	5. „	500	200 „	166	396	40,6	426,7	305,4	282,0	309,0	106,0	29,8 Kilo.
16	8. „	500	200 Z.	—	390	38,0	538,5	218,8	368,8	391,6	106,2	1. Tag
17	11. „	500	200 „	—	397	40,2	403,1	194,4	215,9	293,1	135,8	
18	14. „	500	200 „	—	384	37,3	419,9	328,9	233,7	305,3	130,6	
19	17. „	500	200 „	—	418	37,8	413,7	220,7	202,2	300,8	148,2	29,9 Kilo schwer.

Wir wollen zunächst nur das Verhältnifs zwischen dem aus der Luft aufgenommenen und dem in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff näher betrachten, das Uebrige späteren Arbeiten und Schlufsfolgerungen vorbehaltend. Der 1. Versuch in dieser Reihe (am 4. März) wurde angestellt, nachdem der Hund 16 Tage lang jeden Tag 1500 Grm. Fleisch erhalten hatte. Die Menge der im Respirationsapparat während 24 Stunden ausgeschiedenen Kohlensäure, des Wassers und des aufgenommenen Sauerstoffes ist sehr beträchtlich. Das Verhältnifs zwischen dem aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff und dem in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltenen ist 63,7, um etwa 10 pC. geringer, als Regnault durchschnittlich gefunden hat, wenn er seine Hunde mit Fleischkost genährt hatte.

Darauf folgten 10 Tage lang Hunger; am 10. Tage schied der Hund nur die Hälfte CO_2 aus, wie am 4. März, aber die Sauerstoffaufnahme war verhältnifsmäfsig bedeutender. Nimmt man aus den beiden Respirationsversuchen während des Hungers das Mittel der in der letzten Columne stehenden Verhältnifszahlen $\frac{127,0}{2}$, so erhält man 63,5, d. i. die nämliche Zahl, die sich nach langdauernder voller Fleischdiät ergeben, ein Umstand, der gewifs nicht ganz zufällig ist.

Durch den langen Hungerzustand war das Thier jedenfalls in mancher Beziehung innerlich ein anderes geworden. Eine 7tägige Fütterung wieder mit 1500 Grm. Fleisch (Vers. 4) zeigt uns weder dieselbe Menge Harnstoff, noch Kohlensäure. Am Auffallendsten aber ist die viel geringere Menge des aufgenommenen Sauerstoffes und die Verhältnifszahl der letzten Columne.

Wollte man diese Zahl für etwas Zufälliges halten, so wird man eines andern belehrt, wenn man das Resultat der beiden folgenden Versuche betrachtet, in denen sich die

nämliche Zahl unter sonst ganz veränderten Verhältnissen wieder zeigt. Der Hund bekam nämlich 8 Tage lang kein Fleisch, nur täglich 100 Grm. Fett. Die Erklärung für diese Verhältnisse liegt grofsentheils in der dritten weiter unten folgenden Tabelle.

Durch diese höchst auffälligen Thatsachen sahen wir uns genöthigt, abermals zur reinen Fleischkost von täglich 1500 Grm. Fleisch zurückzukehren, um zu sehen, ob es gelingt, zwischen dem in der CO_2 ausgeschiedenen und dem aus der Luft aufgenommenen O wieder das Verhältnifs herzustellen, welches wir am 4. März und beim darauffolgenden Hungern beobachtet hatten. Am 4. Tag dieser Fleischdiät kam der Hund in den Apparat. Gleichwie bei der Fleischdiät nach dem Hunger die Verhältnifszahl am 7. Tag bis 100 gestiegen war, war sie hier am 4. Tage gleichfalls, und zwar auf 105 gestiegen. Am 7. Tage wäre sie vielleicht gerade wieder 100 gewesen, denn am 9. Tage (am 12. April) betrug sie 87,8, 2 Tage später 75,0 und wieder 2 Tage später 65,1. Hiermit waren wir nach 13 Tagen wieder so ziemlich auf dem Punkte angelangt, auf dem wir am 4. März nach 16 Tagen voller Fleischdiät gestanden hatten.

Wir wechselten nun die Nahrung und fütterten täglich 500 Grm. Fleisch und 200 Grm. Stärke. Am 6. Tag kam der Hund wieder in den Apparat. Leider verunglückte an diesem Tage die Wasserbestimmung, so dafs wir über die Verhältnifszahl nichts aussagen können. Einige Tage später zeigte sie sich 75,9, dann 111,3, dann 113,9, zuletzt 106,0.

Am 8. Mai ersetzten wir die 200 Grm. Stärke durch 200 Grm. Traubenzucker und brachten den Hund gleich am 1. Tage dieser Diät in den Apparat. Die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure und des aufgenommenen Sauerstoffes hob sich beträchtlich, aber die Verhältnifszahl blieb sich gleich (106,2). Aber 3 Tage später war sie schon auf

135,8 gestiegen, zeigte wieder 3 Tage später 130,6 und betrug nach abermals 3 Tagen 148,2.

Hiermit waren wir an einen Punct unserer Untersuchungen gelangt, der zum ernstesten Nachdenken zwang. Wie ist es möglich, dafs in der ausgeschiedenen CO_2 nahezu 50 pC. mehr O enthalten sein können, als aus der Luft aufgenommen wird? Auf diese Frage gab es nur *eine* Antwort, so unwahrscheinlich sie auch klingen mochte. Es mufste sich eine bedeutende Menge H oder CH_2 aus Stoffen (Kohlehydrate u. s. w.) entwickeln, in denen wir uns den H gewöhnlich mit O zu HO vereinigt denken, und dieser O mufste sich mit C zu CO_2 verbunden entwickeln. Eine so bedeutende Menge H oder CH_2 aber mufste in der Luft des Apparates nachweisbar sein. Dieser Umstand führte uns auf eine dritte Reihe von Untersuchungen.

III. *Versuche mit Bestimmungen der Kohlensäure, des Wassers, des Sauerstoffes, des Wasserstoffes und des Grubengases.*

Zur Untersuchung auf H und CH_2 diente sofort eine dritte Untersuchungspumpe und kleine Gasuhr, welche schon früher für Untersuchung eines Bruchtheiles der abströmenden Luft auf Ammoniak oder Kohlenwasserstoff angeschafft und gebraucht worden waren. Von der abströmenden Luft wurde eine Probe durch ein Verbrennungsrohr mit glühendem Platinschwamm geführt, und dann beobachtet, um wie viel sich in dieser Luft nach dem Glühen mehr HO und CO_2 findet, als in der ungeglüht abströmenden Luft. Wir nahmen vorläufig an, dafs die einströmende Luft keine brennbaren H- und C-Verbindungen enthalte, eine Annahme, die von der Wahrheit keinesfalls weit entfernt sein kann. Die folgende Tabelle enthält die Resultate :

Tabelle III.

Nr.	Datum	Nahrung.			Harn		Ausgeschieden in Respiration und Perspiration				Aufgenommener Sauerstoff	In der CO_2 enthaltener O	Auf 100 Thl. aufgenommenen O in der CO_2 enthaltener	Bemerkungen
		Fleisch	Fett, Stärke, o. Zuck.	Getrunkenes Wasser	Menge	Harnstoff	Kohlensäure	Wasser	Wasserstoffgas	Grubengas				
	1862													
1	21. Mai	500	200 St.	144	489	42,0	416,0	359,9	7,2	4,1	305,2	302,5	99,1	1. Tag.
2	27. „	500	200 „	164	363	34,7	420,6	295,2	5,2	6,3	240,8	305,9	127,0	
3	30. „	500	200 „	197	348	36,9	428,3	360,1	7,2	4,7	258,7	311,5	120,8	29,2 Kilo
4	3. Juni	500	200 F.	—	361	37,6	417,3	426,9	6,4	3,7	299,4	303,5	101,4	1. Tag.
5	6. „	500	200 „	105	317	36,3	427,8	626,5	4,3	4,5	274,8	311,1	113,2	

Man sieht, wie gegründet unsere Annahme war. 7 Grm. Wasserstoff ist mehr, als in 100 Grm. Stärke enthalten ist, und mehr, als aus 200 Grm. Zucker sich bei der Umwandlung in Buttersäure entbindet. Da dieser H jedenfalls aus dem Kohlehydrat stammt, so ist aus der Menge desselben ersichtlich, dafs nicht Buttersäuregährung der Grund seines Auftretens sein kann. Was sich aus Stärke oder Zucker bildet, während eine solche Menge H austritt, ist vorläufig nicht zu sagen. Im Laufe dieser Untersuchung wurden wir mit der ausgezeichneten Arbeit von Planer über die Darmgase bekannt, die einen Aufschlufs darüber giebt, wo wesentlich diese Wasserstoffgährung vor sich geht. Wie bei der weingeistigen Gährung des Zuckers eine grofse Menge Kohlensäure ausgeschieden wird, zu deren Bildung kein O aus der Luft nöthig ist, so entwickelt sich auch aus einer kohlehydrathaltigen Nahrung im

Organismus des Hundes bei länger fortgesetztem Genusse eine beträchtliche Menge CO_2, ohne dafs zu ihrer Bildung O aus der Luft nöthig ist. Zwei Lehren gehen aus diesen Thatsachen hervor : erstlich, dafs man die Menge der ausgeschiedenen CO_2 nicht mehr als gültigen Mafsstab für die Oxydation, für den Sauerstoffverbrauch im Organismus nehmen kann, und dann, dafs es nicht unter allen Verhältnissen richtig ist, anzunehmen, dafs der H immer zunächst oxydirt werde.

Bei reiner Fettfütterung wird gleichfalls H ausgeschieden, aber wie es scheint, weniger. Selbst bei Fleischfütterung nach längerem Hungern mufs in den ersten Tagen eine nicht unbeträchtliche Menge H oder CH_2 ausgeschieden werden, wie aus den Verhältnifszahlen der Tabelle II hervorgeht; in den ersten 4 Tagen dieser Fütterung mit 1500 Grm. Fleisch ist die Verhältnifszahl merklich gröfser, als bei Hunger und blofser Fettfütterung, und es dauerte 13 Tage, bis der O der CO_2 und der aus der Luft aufgenommene O das Verhältnifs zeigten, welches einer lang dauernden Fleischdiät entspricht.

Man kann fragen, warum bei den Versuchen von Regnault und Reiset diese Schwankungen weniger hervortreten. Dafür können mehrere Gründe angeführt werden :

1) Die verschiedenen Ernährungszustände wurden nicht so lang erhalten und beobachtet, wie bei unseren Versuchen. Regnault verfolgte den Hunger höchstens 2 Tage lang, während wir den Einflufs eines 10tägigen Hungers hatten.

2) Seine Thiere waren sämmtlich viel (5mal) kleiner, als das unsrige. In einem so grofsen Thiere kann sich natürlich eine Aenderung im gesammten Stoffwechsel durch den ganzen Körper nur viel allmäliger vollziehen.

3) Endlich besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dafs Regnault in einem stets gleich bleibenden Volum Luft experimentirte, während wir die Luft im Ganzen beständig

und in sehr erheblichem Grade erneuern. Bei der geringsten Ventilation bekam der Hund noch stündlich 8000 Liter Luft zugeführt. Die Untersuchungen von Ludwig und seiner Schule haben es Jedermann geläufig gemacht, dafs der Strom der Gase aus dem Blute in die Luft wesentlich von der Gröfse eines Ueberdruckes in dieser Richtung von dem Diffusionsbestreben abhängt. Der Spannung der CO_2 im Blute steht ein Druck der Kohlensäure in der Luft gegenüber, und kann ihr unter Umständen das Gleichgewicht halten, dann scheidet sich keine Kohlensäure mehr aus; ja wenn der CO_2-Gehalt der Luft noch höher wird, so geht CO_2 aus der Luft ins Blut. Das nämliche gilt für den Wasserstoff. Befindet sich in der umgebenden Luft einmal eine gewisse Menge H, so dunstet viel weniger, oder selbst gar keiner mehr vom Blute ab. Bei längerem Verweilen im Blute wird er allmälig zu HO oxydirt, und das Blut kann dann wieder eine seiner Absorptionsfähigkeit entsprechende Menge H aufnehmen. Bei den Regnault'schen Versuchen mufs der gröfste Theil des im Darme ausgeschiedenen H im Blute verbrennen, sobald die Luft der Glocke eine gewisse Menge davon enthielt, während er bei Luftwechsel viel schneller aus dem Blute entweichen würde. Regnault erhielt defshalb die gröfste Menge Wasserstoff in jenem Falle, wo er nicht durchs Blut in die Luft zu gelangen brauchte, sondern wo er einen ganz directen Weg hatte, nämlich in Nr. 35 seiner Versuche, wo der Hund viel Brod und Fleischbrühe gefressen hatte, das Gefressene 2mal erbrach, aber auch 2mal wieder auffrafs.

Bei den Versuchen, wo Regnault den Stickstoff der Atmosphäre durch ein gleiches Volum Wasserstoff ersetzte, beobachtete er unter sonst gleichen Verhältnissen einen viel gröfseren Verbrauch von Sauerstoff, und er ist geneigt, „diefs dem gröfseren Erkältungsvermögen des Wasserstoffes zuzu-

schreiben, wodurch das Thier genöthigt sei, kräftiger als in gewöhnlicher Luft zu athmen, um seine normale Temperatur zu erhalten.“ Wir aber sind geneigt, anzunehmen, dafs mehr Wasserstoff im Blut verbrannte, ja theilweise selbst von aufsen ins Blut überging. Dafs das Verhältnifs zwischen O in der CO_2 und dem ganzen O-Verbrauche so ziemlich dasselbe ist, wie bei normaler Luft, beweist nichts gegen unsere Annahme, da unter solchen Umständen CO_2 aufgetreten sein kann, die keinen O aus den Behältern des Apparates in Anspruch nahm.

Wenn man die in der dritten Tabelle enthaltenen Versuche mit Ausnahme von 1 und 4 in der Art rechnet, als wäre auch der ausgeschiedene H und H_2C zu HO und CO_2 oxydirt worden, so ergeben sich Verhältnifszahlen, welche sich der des Versuches Nr. 35 von Regnault nähern, wo sein Hund gemischte Kost (Brod, Fleischbrühe und sehr wenig Fleisch) hatte. Zur Entscheidung der hier angeregten Frage ist jedenfalls noch eine grofse Zahl von Erfahrungen nothwendig.

Was in den Tabellen II u. III noch auffällt, ist der momentane Einflufs des Wechsels in der Kost. Anfangs haben wir immer darnach getrachtet, den Hund erst in den Apparat zu bringen, wenn man aus der Harnstoffausscheidung folgern konnte, dafs ein Gleichgewichtszustand eingetreten sei. Als wir aber bei den Versuchen vom 7. bis 16. April aus der Fleischreihe und vom 22. April bis 5. Mai aus der Fleisch- und Stärkereihe das allmälige Sinken und Steigen der Verhältnifszahl wahrgenommen hatten, lag uns natürlich daran, den Hund bei Kostwechsel gleich am ersten Tage zu beobachten. Diefs war der Fall am 8. Mai, wo man von 500 Fleisch und 200 Stärke auf eben so viel Fleisch und Traubenzucker überging; ferner am 21. Mai und am 3. Juni. Jedesmal steigt die Menge des aufgenommenen O im Vergleich

zum nächstfolgenden Versuch, daher auch der niedrigere Stand der Verhältnifszahl an diesen Tagen.

Wir brechen hier unsere Mittheilungen ab, da wir eben veranlafst sind, den Apparat einige Wochen aufser Gang zu lassen, um den Untersuchungsapparat ganz zu vervollständigen. Künftig werden vier Untersuchungspumpen arbeiten, um nicht nur die abströmende, sondern auch die einströmende Luft auf H und CH_2 zu untersuchen. Obwohl ihre Gröfse in der einströmenden Luft voraussichtlich verschwindend klein sein wird, so erfordert doch das Princinip der Differenzbestimmungen, welches unserer ganzen Methode zu Grunde liegt, auch noch diese Rücksicht, um jedem Einwurfe zu begegnen. Aber auch schon die bisherigen Resultate dürften geeignet sein, zu beweisen, dafs unsere Methode und unser Apparat gestattet, Verschiedenheiten im Stoffwechsel unter wechselnden Umständen zu finden und zu verfolgen, um zuletzteine exacte Vorstellung von Werth und Betrag der täglichen Einnahmen und Ausgaben des Körpers sowohl im gesunden als kranken Zustande zu erlangen.

Ueber Dibrombuttersäure, Dibrompropionsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper;

von *C. Friedel* und *V. Machuca* *).

Die Dibrombuttersäure läfst sich fast rein in der Art erhalten, dafs man das Product der Einwirkung von Brom

*) Bull. de la soc. chim. de Paris, 1861, 116. R. Schneider hatte schon früher (vgl. diese Annalen CXX, 280) erwähnt, dafs

auf Monobrombuttersäure im leeren Raum destillirt. Letztere Säure siedet unter einem Druck von etwa 3^{mm} Quecksilber-

---

die Monobrombuttersäure bei Einwirkung von Ammoniak Bromammonium und wahrscheinlich Amidobuttersäure bildet. Er hat über die letztere folgendes Genauere mitgetheilt (Pogg. Ann. CXIV, 627). Man stellt die Amidobuttersäure in der Art dar, dafs man Monobrombuttersäure mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit längere Zeit (zweckmäfsig unter Zurückfliefsenlassen des Verdampfenden) bis gegen das Sieden erhitzt, nach dem Verdampfen des freien Ammoniaks die Flüssigkeit mit reinem Bleioxyd anhaltend und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers kocht, bis auf Zusatz von mehr Bleioxyd kein Ammoniak mehr entweicht, dann möglichst heifs filtrirt, mit siedendem Wasser nachwascht, aus dem Filtrat das Blei mittelst Schwefelwasserstoff ausfällt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbad eindampft, den Rückstand zur Beseitigung von etwas unzersetzt gebliebener Brombuttersäure und etwas Bromwasserstoffsäure mit Aetherweingeist behandelt, und zur vollständigen Reinigung 1- bis 2mal aus starkem Weingeist umkrystallisirt. — Die so dargestellte (die Ausbeute ist geringer, als die angewendete Menge Brombuttersäure erwarten liefse) Amidobuttersäure (Schneider gebraucht die Bezeichnung *Propalanin*) krystallisirt aus der Lösung in starkem Weingeist in farblosen kleinen Blättchen und stern- oder garbenförmig gruppirten Nadeln, die getrocknet ein blendend weifses atlasglänzendes fettig anzufühlendes Pulver geben; sie ist im reinen Zustand geruchlos; sie schmeckt deutlich süfs; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben; sie ist leicht löslich in Wasser (1 Th. in etwa 3,5 Th. Wasser von mittlerer Temperatur), sehr schwer löslich in kaltem, wenig löslich auch in siedendem Alkohol (1 Th. in etwa 550 Th. des letzteren), unlöslich in Aether. Ihre Zusammensetzung (die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt) entspricht der Formel $C_4H_9NO_2$:

gefunden :	46,82 u. 47,04 pC. C.;	8,92 u. 8,88 H;	13,51 u. 13,28 N;
berechnet :	46,60 „ „	8,74 „	13,60 „.

Mit Kali in der Kälte behandelt entwickelt sie kein, aber beim Schmelzen mit Kali reichlich Ammoniak. Vorsichtig im Röhrchen erhitzt schmilzt sie und sublimirt sie theilweise unzersetzt zu baumförmig-gruppirten Nadeln. Rasch und stark erhitzt bräunt sie sich und verkohlt sie unter Ausstofsung alkalisch reagirender, unangenehm lauchartig riechender Dämpfe. — Die Verbindung mit Salzsäure krystallisirt bei dem Erkalten der bis zur Bildung einer Salzhaut im Wasserbad eingedampften Lösung der

höhe bei 110° und läfst sich auf diese Art ganz farblos erhalten, während sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck (bei 217°) stets etwas zersetzt wird. Die Dibrombuttersäure siedet bei einem Druck von 3mm Quecksilberhöhe gegen 150°; sie bildet eine gelbliche, sehr zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Die durch Einwirkung von Brom auf Monobrompropionsäure dargestellte Dibrompropionsäure wird in dem Augenblick, wo man die Röhren öffnet und die Bromwasserstoffsäure sich entwickelt, zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle können durch Auspressen zwischen Fliefspapier rein erhalten werden, oder in der Art, dafs man sie zur Verjagung eines sie färbenden Ueberschusses von Brom im Was-

---

Amidobuttersäure in überschüssiger verdünnter Salzsäure in leicht löslichen spiefsigen, büschelförmig gruppirten Krystallen $\Theta_4H_9N\Theta_2$, HCl (bei 100° getrocknet; gefunden 24,09, berechnet 24,16 pC. ClH). Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung der Amidobuttersäure in verdünnter Salpetersäure über Chlorcalcium und Aetzkalk krystallisirt die salpetersaure Verbindung in farrnkrautartig verwachsenen, seideglänzenden Nadeln $\Theta_4H_9N\Theta_2$, $HN\Theta_3$ (gef. 62,50, ber. 62,05 pC. $\Theta_4H_9N\Theta_2$), die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind und deren wässerige Lösung Lackmus röthet. Die Lösung von 1 Aeq. Amidobuttersäure in 1 Aeq. (verdünnter) Schwefelsäure trocknet zu einer zähen, schwierig krystallisirenden Masse ein; die Lösung von 1 Aeq. Amidobuttersäure in 2 Aeq. Schwefelsäure giebt deutliche farblose, concentrisch-gruppirte Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Lösung von Amidobuttersäure mit überschüssigem Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen der Lösung erhält man ein nur schwierig in Wasser lösliches weifses krystallinisches Pulver, wohl $\Theta_4H_8PbN\Theta_2 + HPb\Theta$ (gef. 64,8, ber. 68,75 pC. Pb). Durch Kochen einer wässerigen Lösung von Amidobuttersäure mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd, Filtriren der Flüssigkeit und Concentriren derselben über Schwefelsäure erhält man die Silberverbindung in kleinen, zu kugeligen Massen vereinigten Säulen $\Theta_4H_8AgN\Theta_2$ (gef. 51,8, ber. 51,48 pC. Ag), die sich am Lichte rasch dunkel färben und bei 100° sich zersetzen.

D. R.

serbad erhitzt, und dann aus Wasser, in welchem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen zwischen 65 und 70°; die geschmolzene Substanz erstarrt bei dem Erkalten zu einer weifsen faserigen und strahligen Masse, und destillirt unter schwacher Zersetzung gegen 227°.

Werden die Dibrombuttersäure und die Dibrompropionsäure bei Gegenwart von Wasser mit 2 Mol. Silberoxyd zusammengebracht, so wirken sie leicht auf dieses ein und wandeln es gänzlich zu Bromsilber um. Werden die überstehenden, stark sauren Flüssigkeiten mittelst Schwefelwasserstoff von etwas überschüssigem Silber befreit und mit Kalk neutralisirt, so erhält man Kalksalze, die mittelst Alkohol fällbar sind und vermuthlich aus dioxybuttersaurem und glycerinsaurem Kalk bestehen, aber noch nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten wurden.

Wird die Monobrombuttersäure in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit gelöst und in dieser Lösung im Wasserbad erhitzt, so scheidet sich eine reichliche Menge von Bromammonium aus. Als der Inhalt des Gefäfses längere Zeit mit Wasser gekocht wurde, entwickelte sich viel Ammoniak, und in Lösung blieb eine Bleiverbindung; letztere gab nach der Ausscheidung des Blei's mittelst Schwefelwasserstoff schöne weifse perlmutterglänzende, in Wasser lösliche, sehr deutlich zuckerartig schmeckende Blättchen. Diese bestehen aus einer neuen, mit dem Glycocoll, dem Alanin und dem Leucin homologen Substanz, wie aus ihrer Bildungsweise hervorgeht, die der von Perkin und Duppa für die Entstehung von Glycocoll *) beschriebenen analog ist, und wie die zur Formel $G_4H_9N\Theta_2$ führenden Analysen bestätigen **).

---

*) Aus Monobromessigsäure; diese Ann. CVIII, 112. *D. R.*

**) In einer etwas späteren Mittheilung (Compt. rend. LIV, 220) geben Friedel und Machuca über diesen dem Glycocoll homo-



Die Dibrompropionsäure scheint auf Ammoniak schwieriger einzuwirken, als die Monobrombuttersäure.

Ueber die durch trockene Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren und einige zur Buttersäure-Reihe gehörigen Verbindungen;

von *A. Cahours* *).

Da die Itaconsäure und die Citraconsäure, welche bekanntlich bei vorsichtig geleiteter Destillation der Citronsäure entstehen, Formeln besitzen, die um C_2H_2 von denen der Maleïnsäure und der Paramaleïnsäure (Fumarsäure) verschieden sind, welche unter ganz ähnlichen Umständen aus der Aepfel-

---

logen Körper Folgendes an. Er schmeckt zuckerartig, röthet in wässeriger Lösung schwach Lackmus, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol weniger löslich. In Bestätigung der angegebenen Zusammensetzung wurden in diesem Körper gefunden 46,51 pC. C, 8,89 H, 13,45 N (nach der Formel $C_4H_9NO_2$ berechnen sich 46,60 pC. C, 8,73 H, 13,60 N). Der Körper bildet mit Salzsäure eine in schönen Prismen krystallisirende, anscheinend sich schon bei 100° zersetzende Verbindung; die Verbindung mit Bleioxyd krystallisirt in feinen Nadeln und wird schon durch die Kohlensäure der Luft allmälig zersetzt.

Von der Dibrombuttersäure wird hier mitgetheilt, dafs die unter einem Druck von 3^{mm} Quecksilberhöhe gegen 140° (diese Temperatur ist hier angegeben) siedende Säure 66 pC. Br ergab (die theoretische Menge ist 65 pC. Br); für die krystallisirte Dibrompropionsäure, dafs ihr Schmelzpunkt bei 65° liegt, und dafs sie ergab 15,47 pC. C, 1,91 H, 68,88 Br (die berechneten Procentgehalte sind 15,51 pC. C, 1,72 H, 68,96 Br). *D. R.*

*) Compt. rend. LIV, 175.

säure entstehen, so bot die Untersuchung einiges Interesse, ob wohl diese Körper zwei Glieder einer homologen Reihe ausmachen und ob wohl, ebenso wie die Maleïnsäure und die Paramaleïnsäure durch directe Vereinigung mit Brom zu Dibrombernsteinsäure werden, in ähnlicher Weise aus den erstgenannten Säuren ein 2 At. Brom enthaltendes Substitutionsderivat einer der Bernsteinsäure homologen Säure entstehe. Wenn diese Vermuthung experimentale Bestätigung fände, so hätte man ein Mittel, eine der Weinsäure homologe Säure zu erhalten, deren Untersuchung interessante Resultate ergeben müfste*).

Um diese Frage zu beantworten, brachte ich in einen Glaskolben 10 Grm. reine Citraconsäure und setzte allmälig und in kleinen Portionen 12,4 Grm. Brom zu, d. i. so viel von dem letzteren Körper als zur Bildung der 2 At. Brom enthaltenden Verbindung durch directe Vereinigung nöthig ist. Erhält man das Gemische, nachdem man den Glaskolben zugeschmolzen, während einiger Stunden im Wasserbad bei 100°, so tritt vollständige Entfärbung ein. Bei dem Oeffnen des Kolbens überzeugt man sich, dafs keine Bromwasserstoffsäure gebildet wurde; es ist somit nicht, wie diefs unter gewöhnlichen Umständen der Fall ist, eine Substitution vor sich gegangen. Das Gemisch erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man zwischen Fliefspapier ausprefst und dann mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, in welcher sie sich vollständig löst. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung erhält man farblose, gut ausgebildete Krystalle, deren Analyse für sie die Formel $C_{10}H_6Br_2O_8$ ergab. Diefs ist die Zusammensetzung einer der Bernsteinsäure homologen Säure, in welcher 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Brom ersetzt wären; es handelte sich

*) Vgl. Kekulé in Ann. Ch. Pharm. Supplementband I, 338. *D. R.*

nur noch darum, aufzusuchen, ob die Homologie, welche die Formeln anzeigen, sich bei diesen Körpern auch bezüglich ihres chemischen Verhaltens findet.

Wenn man nun eine concentrirte Lösung dieser Säure unvollständig mit Kali neutralisirt und die Flüssigkeit zum Kochen bringt, so zeigt sich ein lebhaftes Aufbrausen, Kohlensäure entwickelt sich in reichlicher Menge und man erhält ein Kalisalz, aus welchem bei Zusatz von Salpetersäure bis zur Neutralisation des vorhandenen Kali's ein bald erstarrendes Oel ausgeschieden wird. Dieses Product löst sich leicht in kaltem Aether und scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in farblosen biegsamen langen Nadeln ab, deren Analyse zu der Formel $C_8H_6Br_2O_4$ führt. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = 2\,CO_2 + C_8H_6Br_2O_4.$$

Man giebt sich somit auch leicht Rechenschaft über die Entstehung dieser Säure bei gleichzeitiger Einwirkung von Brom und Kali auf Citraconsäure.

Die eben angegebenen Vorgänge finden in ganz gleicher Weise statt, wenn man an der Stelle der Citraconsäure die damit isomere Itaconsäure anwendet*).

Das im Vorstehenden beschriebene bromhaltige Product, welches die Zusammensetzung der Dibrombuttersäure hat, besitzt auch die Eigenschaften derselben; ich habe mich davon dadurch überzeugt, dafs ich diese Säure durch Einwirkung von Brom auf Monobrombuttersäure in geschlossenen Gefäfsen bei 140° darstellte.

Die Dibrombuttersäure krystallisirt in farblosen langen dünnen Prismen, welche zwischen 45 und 48° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen; letztere erstarrt bei dem Erkalten

---

*) Vgl. Kekulé in diesen Annalen, Supplementband I, 339 u. 345 f.
D. R.

zu einer Masse sich durchkreuzender Nadeln. Sie siedet gegen 230 bis 232° unter theilweiser Zersetzung; es macht sich nämlich hierbei die Bildung einer kleinen Menge Bromwasserstoffgas bemerkbar.

Die Dibrombuttersäure ätherificirt sich leicht, wenn man einen Strom Chlorwasserstoffgas durch eine Lösung der ersteren Säure in starkem Alkohol streichen läfst und die Flüssigkeit während der ganzen Dauer des Einleitens des Gasstroms heifs erhält. Der sich bildende Aether ist eine farblose, angenehm ätherartig und an den Geruch von Aepfeln erinnernd riechende Flüssigkeit; er siedet zwischen 191 und 193°. — Die Dibrombuttersäure bildet übrigens mit den Basen Salze, die im Allgemeinen löslich sind und leicht krystallisiren.

Ich habe auch den Aether der Monobrombuttersäure dargestellt, und ich kann die Richtigkeit der von Friedel und Machuca bezüglich der Monobrombuttersäure gemachten Angaben bestätigen*). Diese Säure ätherificirt sich noch viel leichter, als die Dibrombuttersäure. Der Aether der Monobrombuttersäure bildet — durch Waschen mit reinem und mit alkalihaltigem Wasser gereinigt, mittelst Chlorcalcium getrocknet und endlich noch rectificirt — eine farblose Flüssigkeit, deren starker und stechender Geruch bei Verdünnung in viel Luft an den von Aepfeln erinnert; sein Dampf greift die Augen stark an; er siedet zwischen 175 und 178°; er ist in Wasser unlöslich, leichtlöslich aber in Alkohol und in Aether; sein spec. Gewicht ist = 1,345 bei 12°. — Dieses Product sowohl als auch die freie Säure verlieren bei der Einwirkung von Ammoniak ihren Bromgehalt in der Form von Bromammonium und es bildet sich eine dem Alanin homologe Amidsäure**).

---

*) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXX, 279. *D. R.*

**) Vgl. die Anmerkung S. 70. *D. R.*



Die Valeriansäure verhält sich bei der Einwirkung von Brom bei 140 bis 150° geradeso wie die Buttersäure. Man erhält eine flüssige bromhaltige Säure, welche ohne merkliche Zersetzung zwischen 226 und 230° siedet, und sich leicht unter Bildung einer Verbindung ätherificirt, deren Siedepunkt zwischen 190 und 194° schwankt.

Zur Vervollständigung dieser Untersuchung liefs ich auch Brom in verschlossenen Gefäfsen bei 140 bis 145° auf Capronsäure einwirken, wobei ich diese beiden Substanzen in dem Gewichtsverhältnifs 3 : 2 anwendete. Nach mehrstündiger Einwirkung war der Geruch des Broms vollständig verschwunden. Der Röhreninhalt gab nach angemessenen Reinigungen zuletzt eine Flüssigkeit, die etwas an Capronsäure erinnernd wenn auch viel weniger unangenehm roch und gegen 240° siedete. Dieses Product wird bei Einwirkung von Kali und von Silberoxyd zu Leucinsäure, während es durch Ammoniak zu einer Amidsäure, der Caproamidsäure, umgewandelt wird, welche Nichts Anderes ist als Leucin. Die Bildung dieser Producte läfst sich leicht erklären nach den Gleichungen :

$$C_{12}H_{11}BrO_4 + KO, HO = KBr + C_{12}H_{12}O_6;$$
$$C_{12}H_{11}BrO_4 + 2\,NH_3 = NH_4Br + C_{12}H_{11}(NH_2)O_4.$$

Jeder normalen Säure aus den beiden grofsen Reihen, der Essigsäure- und der Benzoësäurereihe, entspricht somit eine Amidsäure, welche noch das eine Atom s. g. basischen Wasserstoff enthält und dieses gegen verschiedene Metalle unter Bildung wahrer Salze austauschen kann, während andererseits die Einführung der Atomgruppe NH_2 an die Stelle von 1 At. solchen Wasserstoffes, der durch Säureradicale ersetzbar ist, die Verbindung fähig macht sich mit Säuren zu vereinigen; es giebt diefs darüber Aufschlufs, dafs diese Producte eine zweifache Rolle als Säure und als Base spielen

können, wie ich diefs schon vor mehreren Jahren in meiner Arbeit über die Amidsäuren darzuthun suchte.

Das monobrombuttersaure Aethyl und die ihm homologen Verbindungen bilden bei der Einwirkung von Amid-, Imid- und Nitrilbasen krystallisirbare Verbindungen, auf welche ich demnächst zurückzukommen gedenke.

Ueber die durch trockene Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren;

von *Demselben* *).

In einer vorhergehenden Mittheilung **) habe ich kurz die Reactionen kennen gelehrt, welche bei der Einwirkung von Kali auf die aus der Citraconsäure durch Aufnahme von 2 At. Brom entstehende Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ vor sich gehen. Ich will jetzt auf diesen Gegenstand etwas eingehender zurückkommen, um zu zeigen, dafs eine radicale Verschiedenheit zwischen dieser bromhaltigen Säure und der aus der Maleïnsäure durch Aufnahme von 2 At. Brom entstehenden Säure $C_8H_4Br_2O_8$ oder der Dibrombernsteinsäure statt hat, welche beide letzteren Substanzen identisch sind.

Die Dibrombernsteinsäure giebt nämlich bei dem Kochen mit Kali Chlorkalium und weinsaures Kali in Folge einer ganz ähnlichen Zersetzung, wie die ist, auf welcher die Umwandlung der Monochloressigsäure und der Monochlorpropionsäure zu Glycolsäure und Milchsäure beruht; während die aus der

---

*) Compt. rend. LIV, 506.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz. D. R.

Citraconsäure entstehende Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ bei gleichzeitiger Einwirkung von Kali und Hitze zu Producten zerfällt, welche mit den eben genannten nicht die geringste Analogie zeigen. Es wird diefs verschiedenartige Verhalten verdeutlicht durch die Gleichungen :

$$\underbrace{C_8H_4Br_2O_8}_{\text{Aus d. Maleïnsäure entstehende Säure}} + 2\,(KO,\,HO) = \underbrace{C_8H_4O_{10},\ 2\,HO}_{\text{Weinsäure}} + 2\,KBr\,;$$

$$\underbrace{C_{10}H_6Br_2O_8}_{\text{Aus d. Citraconsäure entstehende Säure}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,(CO_2,\,KO) + 2\,HO + \underbrace{C_8H_6Br_2O_4}_{\text{Der Dibrombuttersäure isomere Säure.}}$$

Die Homologie, welche für die Maleïnsäure und die Citraconsäure durch die Formeln derselben angedeutet wird, findet sich somit nicht in dem chemischen Verhalten dieser Säuren, wonach nothwendig für dieselben eine wesentliche Verschiedenheit der Constitution anzunehmen ist. Man hat alle Ursache zu glauben, dafs die der Bernsteinsäure wirklich homologe Säure die Lipinsäure ist, welche, wie die erstere Säure, sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Fette bildet.

Ich habe noch eine irrige Angabe bezüglich eines der Producte zu berichtigen, welche bei der Einwirkung von Kali auf die aus der Citraconsäure entstehende Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ sich bilden; der Irrthum rührte davon her, dafs ich zur Brombestimmung unreinen Kalk anwendete.

Läfst man die Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ während einiger Minuten mit schwacher Kalilauge kochen, und setzt dann einen geringen Ueberschufs einer Mineralsäure zu, so scheidet sich eine ölige Substanz aus, welche bald flüssig bleibt, bald im Verlauf einiger Stunden fast vollständig erstarrt; ob sich das flüssige oder das feste Product bildet, hängt von der kürzeren oder längeren Dauer des Kochens ab. Da mir eine Bestimmung des Bromgehaltes des festen Products fast dieselben Zahlen ergeben hatte, welche ich für das flüssige Product gefunden, so hatte ich etwas zu rasch geschlossen, es liege

hier einer der bei der Untersuchung organischer Substanzen so oft zu beobachtenden Fälle von Isomerie vor, und dieser Körper sei Dibrombuttersäure im Zustande gröfster Reinheit. Da die Verschiedenheiten, welche ich bei der vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers und der Dibrombuttersäure bald wahrnahm, mir Zweifel bezüglich seiner Zusammensetzung anregten, so glaubte ich einige Verbrennungen desselben ausführen und die Brombestimmung wiederholen zu müssen; ich fand nun für diesen Körper eine von der der Dibrombuttersäure ganz abweichende Zusammensetzung. Mehrere Analysen der freien Säure, des Barytsalzes und des Aethers ergaben übereinstimmend für die Säure die Formel $C_8H_5BrO_4$, welche von der der öligen Säure nur um 1 At. Bromwasserstoff verschieden ist :

$$\underbrace{C_8H_6Br_2O_4}_{\text{Oelige Säure}} - BrH = \underbrace{C_8H_5BrO_4}_{\text{Feste Säure.}}$$

Die feste Säure gehört in die Reihe der nur unvollkommen untersuchten Verbindungen, unter welchen die Allylsäure (Acrylsäure) und die Angelicasäure die wichtigsten Glieder abgeben; sie wäre als das einfach-gebromte Substitutionsproduct einer zwischen den eben genannten Säuren intermediären Säure $C_8H_6O_4$ zu betrachten. Was dieser Betrachtungsweise zur Unterstützung gereicht, ist der Umstand, dafs, wenn man 2 At. Brom auf 1 At. Angelicasäure einwirken läfst, man keine Entwicklung von Bromwasserstoffgas beobachtet, sondern sich ein Product $C_{10}H_8Br_2O_4$ bildet, welches durch Kali zu Bromkalium und einer Säure $C_{10}H_7BrO_4$ gespalten wird, deren Zusammensetzung von der der ersteren auch nur um 1 At. Bromwasserstoff verschieden ist.

Die Bildung der bei der Einwirkung von Kali auf die aus der Citraconsäure entstehende Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ auftretenden Producte erklärt sich nun sehr leicht; die Einwirkung erfolgt in zwei Phasen :

$$1)\quad C_{10}H_6Br_2O_8 = 2\,CO_2 + C_8H_6Br_2O_4;$$
$$2)\quad C_8H_6Br_2O_4 = BrH + C_8H_5BrO_4,$$

indem das Alkali nach einander erst Kohlensäure und dann die Hälfte des Broms austreten läfst.

Die einfach-gebromte Propylallylsäure, wie ich die aus der Säure $C_{10}H_6Br_2O_8$ sich ableitende krystallisirbare Säure $C_8H_5BrO_4$ nenne, bildet Salze, die im Allgemeinen löslich sind und leicht krystallisiren. Erhitzt man diese Säure mit Brom, so nimmt sie 2 At. des letzteren Körpers ohne Entwickelung von Bromwasserstoff auf, unter Bildung einer Verbindung $C_8H_5Br_3O_4$, die ihrerseits durch Kali zu Bromkalium und einer Säure $C_8H_4Br_2O_4$ gespalten wird; letztere vereinigt sich abermals direct mit Brom unter Bildung einer Verbindung $C_8H_4Br_4O_4$, welche wie die analogen Substanzen bei Einwirkung von Kali wiederum zersetzt wird.

Die Säuren aus der Reihe der Angelicasäure können sich somit direct mit Brom vereinigen, welches durch Alkalien theilweise in Form von Brommetall eliminirt wird, so dafs jene Säuren bezüglich dieses Verhaltens dem Aethylen und den ihm homologen Körpern vergleichbar sind und eben so wie dieses zwei scharf geschiedene Reihen von Verbindungen bilden, deren eine Substanzen vorführt, welche mit den Verbindungen aus der Essigsäurereihe isomer sind, während die andere Reihe gewöhnliche Substitutionsproducte zeigt. Es läfst sich diefs leicht aus der folgenden Zusammenstellung ersehen, welche die von der einfach-gebromten Propylallylsäure sich ableitenden Verbindungen enthält :

Propylallyl-Gruppe :		*Aethylen-Gruppe :*	
$C_8H_6O_4$ normale Säure		C_4H_4 Aethylen	
$C_8H_6Br_2O_4$	$C_8H_5BrO_4$	$C_4H_4Br_2$	C_4H_3Br
$C_8H_5Br_3O_4$	$C_8H_4Br_2O_4$	$C_4H_3Br_3$	$C_4H_2Br_2$
$C_8H_4Br_4O_4$	$C_8H_3Br_3O_4$	$C_4H_2Br_4$	C_4HBr_3
. . . . .	. . . .	C_4HBr_5	C_4Br_4
		C_4Br_6.	

Man sieht bei Betrachtung dieser beiden Reihen, dafs, ebenso wie die progressive Einwirkung des Broms auf das Aethylen eine Reihe von Körpern giebt, welche mit den bei regelmäfsiger Substitution des Broms an die Stelle von Wasserstoff im Bromäthyl entstehenden isomer sind, so auch die Einwirkung des Broms auf die Propylallylsäure eine Reihe von Verbindungen giebt, welche mit den verschiedenen Bromsubstitutionsproducten der Buttersäure isomer sind.

Die Allylsäure (Acrylsäure) scheint sich in gleicher Weise zu verhalten. Brom wirkt nämlich energisch auf sie ein, ohne dafs sich eine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure wahrnehmen läfst; es bildet sich dabei eine äufserst heftig reizend riechende Säure. Ich beabsichtige, diese Verbindungen in gröfserem Mafsstabe darzustellen und werde bald die Resultate meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen.

Stellt man die im Vorstehenden erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen zusammen, welche ich vor etwa 12 Jahren bezüglich der Einwirkung des Broms auf die Citronsäure veröffentlicht habe, so tritt klar hervor, dafs die zur Citronsäuregruppe gehörigen Verbindungen einen eigenthümlichen Character haben, der sie von der Aepfelsäure und der Weinsäure und den Derivaten dieser Säuren unterscheidet, welchen sie jedoch in vielen Beziehungen nahe stehen.

Noch will ich mittheilen, dafs die Oenanthylsäure, wenn man sie mit Brom im Verhältnifs von 1 zu 2 At. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, zu einer öligen schweren Flüssigkeit wird, welche die Consistenz eines fetten Oeles zeigt und unter theilweiser Zersetzung bei etwa 250° siedet; dieses Product ist *Monobromönanthylsäure* $C_{14}H_{13}BrO_4$.

Die Monobromvaleriansäure giebt bei Behandlung mit einer Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol Bromammonium und *Valeraminsäure,* eine mit dem Glycocoll

und dem Alanin homologe Substanz, welche mit den Säuren und mit den Metalloxyden gut bestimmte und krystallisirbare Verbindungen bildet.

Wir kennen somit jetzt in der Reihe der Essigsäure und in der Reihe der Benzoësäure, welche beide Reihen den vollständigsten Parallelismus zeigen, eine Reihe homologer Amidsäuren, welche sich sowohl mit Basen als mit Säuren zu ganz bestimmten Verbindungen vereinigen können, und welche bei Einwirkung von Alkalien in der Hitze sich zu Kohlensäure und zusammengesetzten Ammoniaken spalten.

Vorkommen des Rubidiums in der Holzasche;

von *Carl Than.*

Die Asche des Eichenholzes (Quercus pubescens), welches als Heizmaterial im Pesther Universitätslaboratorium benutzt wird, wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft und dann schwach geglüht. Die weifse Salzmasse in Wasser gelöst wurde mit etwas Chlorwasserstoff theilweise gesättigt und durch etwa $^1/_{100}$ der zur Fällung des gesammten Kaliums erforderlichen Menge Platinchlorides in verdünnter warmer Lösung gefällt. Der erhaltene gelbe Niederschlag zeigte im Spectralapparat (von Steinheil) blofs das Spectrum des Kaliums. Nach fünfmaliger Auskochung des Niederschlages mit geringen Mengen destillirten Wassers konnte man im Spectrum desselben zwischen den Linien K_β und Sr_δ einen der ersteren etwas näher liegenden schwachen Doppelstreifen wahrnehmen, welcher für Rubidium characteristisch ist. Um das Rubidiumspectrum rein zu erhalten, wurde der Niederschlag durch schwaches Glühen in Wasserstoff reducirt, mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit etwa $^1/_5$ der zur voll-

ständigen Fällung erforderlichen Menge verdünnten Platinchlorides neuerdings gefällt. Der erhaltene Niederschlag zeigte nach fünfmaliger Auskochung das Rubidiumspectrum mit den Linien Rb α, β, γ, δ und aufserdem drei Paare von Linien im Orange, Gelb und Grün, prachtvoll ohne eine Spur der characteristischen Kaliumlinien, so dafs die Gegenwart des Rubidiums in der Asche des Eichenholzes als erwiesen zu betrachten ist. Cäsium konnte ich in derselben Asche nicht wahrnehmen.

Untersuchungen über organische Säuren;

von *Aug. Kekulé.*

IV. Fumarylchlorid, Maleïnsäure-Anhydrid, Maleïnsäure.

In einem früheren Abschnitt dieser Mittheilungen *) habe ich gezeigt, dafs sich die Fumarsäure durch directe Addition mit zwei Atomen Wasserstoff oder mit zwei Atomen Brom zu vereinigen vermag, um so Bernsteinsäure oder Bibrombernsteinsäure zu erzeugen. Das Studium der Zersetzungsproducte der so bereiteten Bibrombernsteinsäure hatte ergeben, dafs diese Säure identisch ist mit der aus Bernsteinsäure durch Substitution erhaltenen Bibrombernsteinsäure. Für die mit der Fumarsäure isomere Maleïnsäure hatte ich gefunden, dafs sie durch Jodwasserstoff in Fumarsäure übergeführt wird, dafs sie bei Einwirkung von Natriumamalgam Bernsteinsäure erzeugt, und dafs sie bei Behandlung mit Brom, neben löslicheren Producten, ebenfalls Bibrombernsteinsäure liefert.

---

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 129 und 338.

Ich habe jetzt das Fumarylchlorid und das Maleïnsäure-anhydrid in derselben Richtung untersucht, und aufserdem mit der Maleïnsäure selbst einige ergänzende Versuche angestellt.

Fumarylchlorid.

Zur Darstellung des Fumarylchlorids wurden 84 Grm. Fumarsäure mit 290 Grm. Phosphorsuperchlorid zersetzt. Aus dem bei der ersten Destillation zwischen 140 und 170° übergehenden Theil wurde durch Durchleiten von trockener Luft bei 120° das Phosphoroxychlorid möglichst entfernt und dann durch nochmalige Rectification ein Product erhalten, welches fast vollständig bei 160° überdestillirte.

Das Fumarylchlorid verbindet sich durch directe Addition mit zwei Atomen Brom und erzeugt so Bibromsuccinylchlorid.

$$\underset{\text{Fumarylchlorid}}{\Theta_4H_2\Theta_2 . Cl_2} + Br_2 = \underset{\text{Dibromsuccinylchlorid.}}{C_4H_2Br_2\Theta_2 . Cl_2}$$

Die Vereinigung erfolgt bei 140 bis 150°. Das Product dieser Addition ist identisch mit dem von Perkin und Duppa *) aus Succinylchlorid durch Substitution erzeugten Körper.

Das Bibromsuccinylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 218 bis 220° siedet. Es kann leicht durch Destillation gereinigt werden, obgleich es dabei stets theilweise Zersetzung erleidet. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Bibrombernsteinsäure zerlegt; die Zersetzung erfolgt in der Kälte langsam, rasch beim Kochen. Die so erzeugte Bibrombernsteinsäure ist in allen Eigenschaften identisch mit derjenigen, die man aus Bernsteinsäure durch Substitution oder aus Fumarsäure durch Addition von Brom erhält. Ich habe namentlich festgestellt, dafs sie beim Kochen mit Kalkwasser unter Bildung von weinsaurem Kalk zersetzt wird, und dafs

*) Ann. Chem. Pharm. CVII, 130.

durch Kochen ihres Barytsalzes saurer brommaleïnsaurer Baryt erhalten wird.

Die Analyse der aus Fumarylchlorid dargestellten Bibrombernsteinsäure gab folgende Resultate :

1) 0,4945 Grm. gaben 0,3124 Grm. Kohlensäure und 0,0664 Grm. Wasser.

0,7488 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 1,0137 Grm. Bromsilber und 0,0027 Grm. Silber.

2) 0,7584 Grm. gaben 0,4834 Grm. Kohlensäure und 0,1046 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_4	48	17,39	17,24	17,38
H_4	4	1,45	1,49	1,53
Br_2	160	57,99	57,85	—
O_4	64	23,17	—	—
	276	100,00		

Ich habe aufserdem noch festgestellt, dafs das Bibromsuccinylchlorid von Alkohol leicht zersetzt wird und dafs so krystallisirbarer Bibrombernsteinsäureäther entsteht, der in allen Eigenschaften mit demjenigen identisch ist, den ich früher aus Bibrombernsteinsäure dargestellt hatte.

Das Bibromsuccinylchlorid kann mit überschüssigem Brom destillirt, oder auch längere Zeit auf 180° erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt.

Maleïnsäureanhydrid.

Das Maleïnsäureanhydrid siedet bei 196° (Pelouze fand früher 176°). Es verbindet sich durch directe Addition mit zwei Atomen Brom und erzeugt so einen Körper von der Zusammensetzung des *Bibrombernsteinsäureanhydrids* :

$$\underset{\text{Maleïnsäureanhydrid}}{C_4H_2O_3} + Br_2 = \underset{\text{Bibrombernsteinsäureanhydrid.}}{C_4H_2Br_2O_3}$$

Es ist indefs schwer, dieses Additionsproduct in reinem Zustand zu erhalten, weil es durch Hitze Zersetzung erleidet. Erhitzt man Maleïnsäureanhydrid mit trockenem Brom nur

kurze Zeit (1/2 bis 3/4 Stunden) auf 100°, so wird nur wenig Bromwasserstoffsäure erzeugt und man erhält eine gelbe Flüssigkeit, die allmälig krystallinisch erstarrt. Die anhängende Bromwasserstoffsäure kann dadurch entfernt werden, dafs man das Product pulvert und längere Zeit mit gebranntem Kalk unter eine Glasglocke stellt. Das trockene Pulver ist in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt beim Verdunsten in farblosen Blättchen. Eine Brombestimmung gab 60,08 pC. Brom; die Formel des Bibrombernsteinsäureanhydrids verlangt 62,01 pC.

Das Bibrombernsteinsäureanhydrid schmilzt unter 100°. Wenn es in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° erhitzt wird, so erleidet es Zersetzung; es entsteht Bromwasserstoffsäure und eine krystallisirbare Substanz von der Zusammensetzung des *Brommaleïnsäureanhydrids*, von der später noch die Rede sein wird.

$$\text{Є}_4H_2Br_2\text{Ѳ}_3 = HBr + \text{Є}_4HBr\text{Ѳ}_3.$$

Bringt man das durch Einwirkung von Brom auf Maleïnsäureanhydrid erhaltene Bibrombernsteinsäureanhydrid mit kaltem Wasser zusammen, so entsteht anfangs eine feste Masse, die sich in etwas mehr Wasser leicht löst. Die Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten eine krystallisirte Säure, welche die Zusammensetzung der Bibrombernsteinsäure besitzt, die aber in den Eigenschaften von der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure völlig verschieden ist. Diese Säure, die ich *Isobibrombernsteinsäure* nennen will, entsteht aus dem gebromten Anhydrid durch directe Vereinigung mit Wasser, und das sie erzeugende Anhydrid mufs demnach für Isobibrombernsteinsäureanhydrid angesehen werden.

$$\underset{\text{Isobibrombernsteinsäureanhydrid}}{\text{Є}_4H_2Br_2\text{Ѳ}_3} + H_2\text{Ѳ} = \underset{\text{Isobibrombernsteinsäure.}}{\text{Є}_4H_4Br_2\text{Ѳ}_4}$$

Behandelt man das durch Einwirkung von Brom auf Maleïnsäureanhydrid erzeugte bromhaltige Anhydrid mit siedendem

Wasser, oder dampft man die Lösung der Isobibrombernsteinsäure durch Wärme ein, so wird unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure eine krystallisirte Säure erhalten, welche die Zusammensetzung der *Brommaleïnsäure* zeigt und die ich *Isobrommaleïnsäure* nennen will. Die Bildung dieser Säure erklärt sich aus der Gleichung :

$Є_4H_4Br_2Θ_4$	=	HBr	+	$Є_4H_3BrΘ_4$
Isobibrombernsteinsäure				Isobibrommaleïnsäure.

Bei Einwirkung von Wasser auf das gebromte Anhydrid wird indessen stets, neben der Isobibrombernsteinsäure oder der Isobrommaleïnsäure, eine geringe Menge gewöhnlicher Bibrombernsteinsäure erhalten.

Isobibrombernsteinsäure. Diese Säure entsteht, wie eben erwähnt, wenn Isobibrombernsteinsäureanhydrid in kaltem Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Man erhält so grofse, wohl ausgebildete und völlig durchsichtige Krystalle, die in Wasser weit löslicher sind als gewöhnliche Bibrombernsteinsäure.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,6679 Grm. gaben 0,4300 Grm. Kohlensäure und 0,0934 Grm. Wasser.

0,5109 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,6876 Grm. Bromsilber und 0,0028 Grm. Silber.

	Theorie		Versuch.
$Є_4$	48	17,39	17,56
H_4	4	1,45	1,55
Br_2	160	57,99	57,66
$Θ_4$	64	23,17	—
	276	100,00	

Die Isobibrombernsteinsäure zeigt eine sehr bemerkenswerthe Isomerie mit der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure. Beide Säuren unterscheiden sich wesentlich durch ihre physikalischen Eigenschaften, und sie zeigen auch bei den mei-

sten Zersetzungen ein völlig verschiedenes chemisches Verhalten.

Die Isobibrombernsteinsäure schmilzt bei etwa 160⁰ und erleidet bei etwa 180⁰ Zersetzung, indem sie in Bromwasserstoff und Isobrommaleïnsäure zerfällt. Dieselbe Zersetzung findet schon statt, wenn die wässerige Lösung der Isobibrombernsteinsäure gekocht oder auch nur im Wasserbad eingedampft wird. Die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung; sie wird, wenn man sie in trockenem Zustand erhitzt, völlig zerstört, ohne vorher zu schmelzen.

Wird Isobibrombernsteinsäure in wässeriger Lösung mit Baryt gekocht, so entsteht ein in Warzen krystallisirendes Barytsalz, welches dem durch gleiche Behandlung aus Bibrombernsteinsäure erzeugten brommaleïnsauren Baryt sehr ähnlich sieht, aus dem aber durch Schwefelsäure die mit der Brommaleïnsäure isomere Isobrommaleïnsäure erhalten wird.

Das Silbersalz der Isobibrombernsteinsäure zerfällt dagegen genau wie das Silbersalz der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure. Man erhält, neben Bromsilber, eine saure Flüssigkeit, die nach Neutralisation mit Ammoniak in Chlorcalciumlösung einen weifsen krystallinischen Niederschlag hervorbringt, der die Eigenschaften des weinsauren Kalkes besitzt. Er löst sich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder krystallinisch gefällt. Die Krystalle haben dasselbe Aussehen wie die durch gleiche Behandlung aus gewöhnlicher Bibrombernsteinsäure erhaltenen. Eine Kalkbestimmung gab :

	Berechnet	Gefunden
Weinsaurer Kalk : $\Theta_4H_4Ca_2\Theta_6$	21,28	21,15 pC. Ca.

0,3201 Grm., bei 200⁰ getrocknet, gaben 0,2302 Grm. schwefelsauren Kalk.

Isobrommaleïnsäure. — Es wurde oben erwähnt, dafs die Isobrombernsteinsäure beim Erhitzen auf 180° oder auch beim Kochen oder Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in Bromwasserstoff und Isobrommaleïnsäure zerfällt. Man kann daher zur Darstellung der Isobrommaleïnsäure auch Isobrombernsteinsäureanhydrid direct in Wasser lösen und die Lösung durch Wärme eindampfen.

Die Isobrommaleïnsäure ist in Wasser ausnehmend löslich. Die concentrirte Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten kleine sternförmig vereinigte Prismen. Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,7220 Grm. gaben 0,6442 Grm. Kohlensäure und 0,1030 Grm. Wasser.

0,4574 Grm. (mit Natriumamalgam versetzt) gaben 0,4416 Grm. Bromsilber und 0,0035 Grm. Silber.

	Theorie		Versuch
$\mathrm{C_4}$	48	24,62	24,33
$\mathrm{H_3}$	3	1,54	1,58
Br	80	41,02	41,64
$\mathrm{O_4}$	64	32,82	—
	195	100,00	

Die Isobrommaleïnsäure gleicht im Ansehen völlig der gewöhnlichen Brommaleïnsäure, die, wie ich früher zeigte, aus dem durch Kochen von gewöhnlicher Bibrombernsteinsäure mit Baryt entstehenden sauren brommaleïnsauren Baryt erhalten werden kann. Beide Säuren unterscheiden sich indefs durch den Schmelzpunkt. Die gewöhnliche Brommaleïnsäure schmilzt bei 125° und zersetzt sich bei etwa 150° in Wasser und ein flüchtiges Anhydrid; die Isobrommaleïnsäure dagegen schmilzt erst bei etwa 160°. Ein weiterer Unterschied beider Säuren liegt im Verhalten der Silbersalze. Das Silbersalz der gewöhnlichen Brommaleïnsäure ist so beständig, dafs es aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Das Silbarsalz der Isobrommaleïnsäure zersetzt sich mit ausnehmender Leichtigkeit beim Kochen mit Wasser.

Maleïnsäure.

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs sich die Maleïnsäure wie die mit ihr isomere Fumarsäure direct mit Brom vereinigt und so Bibrombernsteinsäure erzeugt. Ich hatte damals beigefügt : „Aber es entsteht gleichzeitig eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff, während bei Anwendung von Fumarsäure kaum Spuren dieser Säure erhalten werden. Neben der Bibrombernsteinsäure wird noch eine in Wasser löslichere Säure gebildet, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.“ Obgleich diese Angaben in dem, was eben über die Isobibrombernsteinsäure und die Isobrommaleïnsäure mitgetheilt wurde, schon ihre Erklärung finden, schien es mir dennoch geeignet, den Versuch wieder aufzunehmen.

Wird Maleïnsäure mit Brom nur kurze Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht nur ausnehmend wenig Bromwasserstoffsäure. Behandelt man das Product mit kaltem Wasser, so bleibt ein weifses, wenig lösliches Pulver, welches nichts anderes als gewöhnliche Bibrombernsteinsäure ist. Ich habe die Analyse der so dargestellten Säure früher mitgetheilt, und ich habe mich jetzt davon überzeugt, dafs sie beim Kochen mit Kalk weinsauren Kalk und beim Kochen mit Baryt sauren brommaleïnsauren Baryt erzeugt. Neben der Bibrombernsteinsäure erhält man eine in Wasser sehr lösliche Säure, die in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Isobibrombernsteinsäure übereinstimmt und beim freiwilligen Verdunsten in grofsen durchsichtigen und wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Ich habe mich mit einer Brombestimmung der so dargestellten Isobibrombernsteinsäure begnügt. Diese gab :

	Berechnet	Gefunden
für $C_4H_4Br_2O_4$	57,99	58,15

0,4348 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,5896 Grm. Bromsilber und 0,0026 Grm. Silber.

Wird die wässerige Lösung der so erhaltenen Isobibrombernsteinsäure durch Wärme eingedampft, so entweicht fortwährend Bromwasserstoff und man erhält die oben beschriebene Isobrommaleïnsäure.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dafs die Isobibrombernsteinsäure durch directe Addition von Brom zu Maleïnsäure erzeugt wird. Die gleichzeitig auftretende Bibrombernsteinsäure verdankt ihre Entstehung einer Umwandlung der Maleïnsäure in die isomere Fumarsäure, die sich dann durch Addition mit Brom vereinigt. Man weifs in der That, dafs diese Umwandlung der Maleïnsäure zu Fumarsäure sehr leicht durch Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Bromwasserstoff erfolgt. Ich habe diese Thatsache früher erwähnt und seitdem durch wiederholte Versuche bestätigt.

Da, wie ich weiter unten zeigen will, die Citraconsäure bei Behandeln mit Jodwasserstoff nicht in Itaconsäure, sondern in die isomere Mesaconsäure umgewandelt wird, lag die Vermuthung nahe, die durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Maleïnsäure entstehende Säure könne eine dritte, der Fumarsäure isomere und der Mesaconsäure entsprechende Säure sein. Der Versuch hat indefs gezeigt, dafs sie mit der gewöhnlichen Fumarsäure identisch ist.

Es schien mir endlich von Interesse, zu versuchen, ob durch Einwirkung von Salpetersäure auf Maleïnsäure diese der Mesaconsäure entsprechende dritte Säure der Fumarsäuregruppe erhalten werden könne. Der Versuch lehrte, dafs die Maleïnsäure beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wirklich eine moleculare Umwandlung erleidet, durch welche eine

in Wasser wenig lösliche Säure erzeugt wird. Diese Säure ist indefs nichts anderes als gewöhnliche Fumarsäure.

V. Citraconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure-anhydrid.

Die Itaconsäure vereinigt sich, wie ich früher zeigte, direct mit Wasserstoff oder mit Brom. Sie erzeugt so Brenzweinsäure und Bibrombrenzweinsäure. Die so erhaltene Brenzweinsäure ist identisch mit der bei trockener Destillation der Weinsäure entstehenden Säure. Die Bibrombrenzweinsäure zerfällt beim Kochen ihrer Salze. Durch Zersetzung des Natronsalzes erhält man Aconsäure :

$$\underset{\text{Bibrombrenzweinsäure}}{\Theta_5H_6Br_2\Theta_4} = 2\,HBr + \underset{\text{Aconsäure.}}{\Theta_5H_4\Theta_4}$$

Es schien mir von Interesse, die beiden mit der Itaconsäure isomeren Säuren : die Citraconsäure und die Mesaconsäure, in ähnlicher Richtung zu untersuchen.

Citraconsäure.

Erhitzt man Citraconsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 100°, so scheidet sich eine in Wasser wenig lösliche Säure aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in kleinen weifsen Krystallen erhalten wird, welche alle Eigenschaften der Mesaconsäure besitzen.

0,3010 Grm. gaben 0,5058 Grm. Kohlensäure und 0,1298 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
Θ_5	60	46,15	45,82
H_6	6	4,62	4,79
Θ_4	64	49,23	—
	130	100,00	

Stellt man Citraconsäure einige Zeit mit Natriumamalgam und Wasser zusammen, so geht sie durch directe Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in *Brenzweinsäure* über, die aus dem erhaltenen Natronsalz nach der Methode, die ich früher gelegentlich der Itaconsäure angab, leicht dargestellt werden kann. Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dafs die Brenzweinsäure mit ausnehmender Leichtigkeit Brenzweinsäureäther erzeugt. Zersetzt man nämlich das durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltene Natronsalz mit überschüssiger Salzsäure und fügt man zur concentrirten Lösung Alkohol, ehe alle Salzsäure verdampft ist, so wird Brenzweinsäureäthyläther erzeugt.

Die aus Citraconsäure dargestellte Brenzweinsäure schmolz bei 114°; sie gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1) 0,1791 Grm. gaben 0,2966 Grm. Kohlensäure und 0,0966 Grm. Wasser.

2) 0,4020 Grm. gaben 0,6656 Grm. Kohlensäure und 0,2227 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
$Є_5$	60	45,45	45,16	45,15
H_8	8	6,06	6,00	6,15
$Θ_4$	64	48,49	—	—
	132	100,00		

Da beide Bestimmungen den Kohlenstoff etwas zu niedrig ergaben, habe ich noch das Kalksalz der so dargestellten Brenzweinsäure analysirt.

0,3518 Grm. gaben 0,4498 Grm. Kohlensäure und 0,1178 Grm. Wasser.

0,3018 Grm. gaben 0,2395 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet		Gefunden
$Є_5$	60	35,29	34,86
H_6	6	3,53	3,72
Ca_2	40	23,53	23,34
$Θ_4$	64	37,65	—
	170	100,00	

Auch bei dieser Bestimmung wurde der Kohlenstoff etwas zu niedrig gefunden. Es scheint demnach, als ob der aus Citraconsäureanhydrid dargestellten Citraconsäure eine wasserstoffärmere Verunreinigung so hartnäckig anhafte, dafs sowohl die durch Jodwasserstoff erzeugte Mesaconsäure, als die durch Natriumamalgam gebildete Brenzweinsäure nicht völlig rein erhalten werden.

Die Citraconsäure vereinigt sich, wie die mit ihr isomere Itaconsäure, direct mit zwei Atomen Brom. Das Product hat die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Brenzweinsäure; aber es unterscheidet sich durch alle seine Eigenschaften wesentlich von der gleich zusammengesetzten Säure, die aus Itaconsäure erhalten wird. Ich will diese beiden Modificationen der gebromten Brenzweinsäure, um an ihre Abstammung aus Itaconsäure und Citraconsäure zu erinnern, *Itabibrombrenzweinsäure* und *Citrabibrombrenzweinsäure* nennen.

Die Vereinigung der Citraconsäure mit Brom erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Freiwerden von Wärme. Hat man nur wenig Wasser zugefügt, so entsteht ein dicker Syrup, der allmälig zu einem Brei feiner Krystalle erstarrt. Da das Product in Wasser ausnehmend löslich ist, so ist seine Reindarstellung mit grofsem Verlust verbunden.

Die reine Citrabibrombrenzweinsäure ist völlig weifs; sie ist weit löslicher als die Itabibrombrenzweinsäure. Ich habe sie aus wässeriger Lösung niemals in deutlichen Krystallen erhalten können. Einmal erhielt ich krystallinische Krusten. Gewöhnlich kann die Lösung, selbst durch freiwilliges Verdunsten, bis zur Syrupconsistenz concentrirt werden, ohne zu krystallisiren; und sie verwandelt sich dann allmälig in blumenkohlartige Massen, die aus mikroscopischen Krystallen bestehen. Auch in Aether und Alkohol ist die Säure ausnehmend löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

1) 0,7920 Grm. gaben 0,5906 Grm. Kohlensäure und 0,1498 Grm. Wasser.

0,4944 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,6430 Grm. Bromsilber und 0,0034 Grm. Silber.

2) 0,6062 Grm. gaben 0,7956 Grm. Bromsilber und 0,0200 Grm. Silber.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_5	60	20,69	20,38	—
H_6	6	2,07	2,10	—
Br_2	160	55,17	55,85	55,76
O_4	64	22,07	—	—
	290	100,00		

Bei Destillation der Citrabibrombrenzweinsäure entweicht viel Bromwasserstoffsäure und es entsteht *Monobromcitraconsäureanhydrid*, welches im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$C_5H_6Br_2O_4 = HBr + C_5H_3BrO_3 + H_2O$$

Citrabibrombrenzweinsäure — Monobromcitraconsäureanhydrid.

Ich werde später auf das so erzeugte Anhydrid zurückkommen; will aber hier darauf aufmerksam machen, dafs diese Zersetzung der Citrabibrombrenzweinsäure völlig der oben für die homologe Isobibrombernsteinsäure angegebenen analog ist; nur wurde dort, weil das Product nicht der Destillation unterworfen wurde, statt des Anhydrids das zugehörige Hydrat erhalten :

$$C_4H_4Br_2O_4 = HBr + C_4H_3BrO_4$$

Isobibrombernsteinsäure — Isobrommaleïnsäure.

Die Citrabibrombrenzweinsäure zersetzt sich leicht, wenn ihre wässerige Lösung bei Gegenwart einer Base gekocht wird. Die entstehenden Zersetzungsproducte sind völlig von denjenigen verschieden, welche die Itabibrombrenzweinsäure bei gleicher Behandlung liefert. Es wird nämlich nur *ein* Atom Brom in Form von Bromwasserstoff eliminirt; gleichzeitig

entweicht Kohlensäure und es entsteht eine krystallisirbare Säure von der Zusammensetzung der einfach gebromten *Crotonsäure*.

$$\underset{\text{Citrabibrombrenzweinsäure}}{C_5H_6Br_2O_4} = HBr + CO_2 + \underset{\text{Bromcrotonsäure.}}{C_4H_5BrO_2}$$

Es ist für diese Zersetzung völlig gleichgültig, ob auf *ein* Molecul Citrabibrombrenzweinsäure *ein* Aequivalent oder *zwei* Aeq. Base angewandt werden, oder ob man die Base im Ueberschufs einwirken läfst. Die Zersetzung ist nur insofern verschieden, als entweder freie Bromcrotonsäure, oder ein Salz dieser Säure erhalten wird.

Um diese Zersetzung besser verfolgen zu können, habe ich das Kalksalz der Citrabibrombrenzweinsäure dargestellt. Man erhält dieses Salz leicht, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit Ammoniak nahezu neutralisirt, zu der noch schwach sauren Lösung eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium zufügt und dann Alkohol zusetzt. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erhält man ein weifses Krystallpulver; aus verdünnten Lösungen scheiden sich allmälig deutliche Krystalle ab. Das einmal gefällte Kalksalz ist in Wasser nur wenig löslich.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

0,5584 Grm. gaben 0,3628 Grm. Kohlensäure und 0,0746 Grm. Wasser.

0,1974 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,2210 Grm. Bromsilber und 0,0034 Grm. Silber.

0,3842 Grm. gaben 0,1568 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	18,29	17,88
H_4	4	1,22	1,50
Br_2	160	48,78	48,90
Ca_2	40	12,19	12,00
O_4	64	19,52	—
	328	100,00	

Wird dieses Kalksalz mit Wasser gekocht, so entweicht viel Kohlensäure und man erhält beim Erkalten der eingedampften Flüssigkeit weifse Krystallwarzen. Die Lösung dieses Kalksalzes in Wasser, und auch die Mutterlauge, scheiden bei Zusatz von Salzsäure krystallinische Bromcrotonsäure aus. Der citrabibrombrenzweinsaure Kalk zerfällt also nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Citrabibrombrenzweins. Kalk}}{C_5H_4Br_2Ca_2O_4} = \underset{\text{Bromcrotonsäure.}}{C_4H_4BrCaO_2} + CaBr + CO_2$$

Zur Darstellung der Bromcrotonsäure kann man auch die wässerige Lösung der Citrabibrombrenzweinsäure kochen und so lange kohlensaures Natron zufügen, als die Lösung noch sauer reagirt. Aus der concentrirten Flüssigkeit wird dann die Bromcrotonsäure durch Zusatz einer Mineralsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Die *Bromcrotonsäure* krystallisirt in langen platten Nadeln, die der Benzoësäure sehr ähnlich sehen. Sie schmilzt bei 65° und löst sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser. Wird sie mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt, so schmilzt sie schon unter 50°. Die heifs gesättigte Lösung scheidet während des Erkaltens bei Temperaturen, die höher liegen als 50°, ölförmige Säure aus, die erst allmälig und bisweilen sehr langsam krystallinisch erstarrt. Die Säure besitzt einen eigenthümlichen, an Buttersäure erinnernden Geruch und ist ohne Zersetzung flüchtig.

Die Analyse der Bromcrotonsäure gab folgende Zahlen :

1) 0,3324 Grm. gaben 0,3538 Grm. Kohlensäure und 0,0938 Grm. Wasser.
   0,5858 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,5970 Grm. Bromsilber und 0,0052 Grm. Silber.
2) 0,4508 Grm. [mit Kalk verbrannt *)] gaben 0,5122 Grm. Bromsilber und 0,0046 Grm. Silber.

*) Zu dieser Bestimmung wurde, aus Gründen die durch das Nachfolgende verständlich werden, gewöhnlicher Aetzkalk angewandt. (Vgl. S. 107 f.)

	Berechnet		Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_4	48	29,09	29,02	—
H_5	5	3,03	3,12	—
Br	80	48,48	48,18	49,10
O_2	32	19,40	—	—
	165	100,00		

Läfst man bei Gegenwart von Wasser Natriumamalgam auf Bromcrotonsäure einwirken, so entsteht ein Natronsalz, aus welchem durch Destillation mit Schwefelsäure eine flüchtige Säure vom Geruch der Buttersäure erhalten werden kann. Die Analyse des aus dieser Säure dargestellten Silbersalzes zeigt, dafs sie auch die Zusammensetzung der Buttersäure besitzt. Die Bildung der Buttersäure bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromcrotonsäure erklärt sich aus der Gleichung :

$$\underset{\text{Bromcrotonsäure}}{C_4H_5BrO_2} + Na_2 + H_2 = \underset{\text{Buttersaures Natron.}}{C_4H_7NaO_2} + NaBr$$

Man kann annehmen, dafs zunächst durch Rückwärtssubstitution Crotonsäure erzeugt wird, und dafs diese sich dann additionel mit 2 At. Wasserstoff vereinigt. Diese Umwandlung der Crotonsäure zu Buttersäure hat nichts Ueberraschendes; es ist vielmehr wahrscheinlich, wie ich diefs früher schon andeutete, dafs die Crotonsäure und ebenso die mit ihr homologen Säuren, z. B. die Acrylsäure, Angelicasäure u. s. w., die Fähigkeit besitzen, sich durch Addition mit zwei Atomen Wasserstoff zu vereinigen.

Mesaconsäure.

Die Mesaconsäure verhält sich gegen Jodwasserstoff, Natriumamalgam und gegen Brom ganz ähnlich wie die beiden mit ihr isomeren Säuren : Itaconsäure und Citraconsäure.

Wird Mesaconsäure in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140°

bis 160° erhitzt, so scheidet sich Jod *) ab und es entsteht Brenzweinsäure. Die so erhaltene Brenzweinsäure ist identisch mit gewöhnlicher Brenzweinsäure. Sie schmolz bei 112°,5. Bei der Analyse wurde gefunden :

	berechnet		gefunden
C_5	60	45,45	45,01
H_8	8	6,06	6,06
O_4	64	48,49	—
	132	100,00.	

---

*) Diese und ähnliche Reductionsversuche mit Jodwasserstoff gaben Gelegenheit zur Beobachtung eines eigenthümlichen Verhaltens des Quecksilberjodids gegen Schwefelwasserstoff und des Quecksilbersulfids gegen Jodwasserstoff, welches ich nirgends erwähnt finde. Ich hatte nämlich öfters versucht, die überschüssige Jodwasserstoffsäure dadurch zu zerstören, dafs ich die Flüssigkeit längere Zeit der Luft aussetzte oder in einer offenen Schale eindampfte. Das freigewordene Jod wurde dann durch Schütteln mit überschüssigem Quecksilber entfernt. Bei geringen Mengen von Jodwasserstoff gab diefs Verfahren das gewünschte Resultat. Bei gröfseren Mengen aber blieb ein Theil des Jodwasserstoffs unzersetzt, und das durch Wirkung des Quecksilbers auf das freie Jod entstehende Quecksilberjodid löste sich ganz oder theilweise in der noch vorhandenen Jodwasserstoffsäure auf. Als ich dann zur Entfernung des gelösten Quecksilbers Schwefelwasserstoff einleitete, fand ich, dafs aus solchen Lösungen kein Schwefelquecksilber gefällt wird.

Versuche, die ich zur Erklärung dieses Verhaltens anstellte, zeigten, dafs eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoff durch Schwefelwasserstoff nur dann gefällt wird, wenn sie sehr verdünnt ist. In einigermafsen concentrirten Lösungen bewirkt Schwefelwasserstoff keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit mit viel Wasser, so scheidet sich Jodquecksilber-Schwefelquecksilber oder Schwefelquecksilber aus.

Umgekehrt wird Quecksilbersulfid von Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst. Diese Zersetzung erfolgt bei sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte, bei verdünnterer erst beim Erwärmen. Selbst krystallisirtes Quecksilbersulfid wird von Jodwasserstoff in dieser Weise zersetzt.

0,3662 Grm. gaben 0,6044 Grm. Kohlensäure und 0,1998 Grm. Wasser.

Behandelt man Mesaconsäure bei Gegenwart von Wasser mit Natriumamalgam, so entsteht *Brenzweinsäure*. Die so dargestellte Brenzweinsäure schmolz bei 114°. Die Analyse gab:

	berechnet		gefunden
C_5	60	45,45	45,66
H_8	8	6,06	6,10
O_4	64	48,49	—
	132	100,00.	

0,2210 Grm. gaben 0,3701 Grm. Kohlensäure und 0,1214 Grm. Wasser.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Mesaconsäure ein. Erhitzt man aber auf etwa 60 bis 80°, so findet Addition statt und man erhält eine Säure, die die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Brenzweinsäure besitzt. Die aus der Mesaconsäure dargestellte Säure ist verschieden von den zwei isomeren Säuren, die durch gleiche Behandlung aus Itaconsäure oder Citraconsäure erhalten werden. Ich will sie, um an ihre Bildung aus Mesaconsäure zu erinnern, als *Mesabibrombrenzweinsäure* bezeichnen.

Die Mesabibrombrenzweinsäure ist in Wasser weit weniger löslich als die Citrabibrombrenzweinsäure; sie ist dagegen löslicher als die Itabibrombrenzweinsäure. Ich habe sie nie in deutlichen Krystallen erhalten. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung entstehen meist grofse, halbdurchsichtige harte Warzen.

Bei der Analyse der von zwei verschiedenen Darstellungen herrührenden Säure wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,5398 Grm. gaben 0,4092 Grm. Kohlensäure und 0,0992 Grm. Wasser.

0,3422 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,4404 Grm. Bromsilber und 0,0030 Grm. Silber.

2) 0,5286 Grm. gaben 0,8972 Grm. Kohlensäure und 0,1022 Grm. Wasser.

0,6092 Grm. gaben 0,7740 Grm. Bromsilber und 0,0082 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
C_5	60	20,69	20,67	20,49
H_6	6	2,07	2,04	2,15
Br_2	160	55,17	55,42	55,07
O_4	64	22,07	—	—
	290	100,00.		

Die Mesabibrombrenzweinsäure erleidet beim Kochen ihrer Salze Zersetzung. Sie zerfällt dabei ähnlich wie die Citrabibrombrenzweinsäure. Es entsteht keine Aconsäure; man erhält vielmehr eine flüchtige krystallisirbare Säure, die mit der aus Citrabibrombrenzweinsäure dargestellten Bromcrotonsäure identisch zu sein scheint. Die so dargestellte Bromcrotonsäure schmolz bei 63 bis 64°; eine Brombestimmung gab :

	berechnet	gefunden
$C_4H_5BrO_2$	48,48	48,77 pC. Br.

0,2638 Grm. (mit Natriumamalgam zersetzt) gaben 0,2940 Grm. Bromsilber und 0,0048 Grm. Silber.

Citraconsäureanhydrid.

Ich habe in einer früheren Mittheilung gezeigt, dafs aus Citraconsäureanhydrid durch Erhitzen mit Brom in einer zugeschmolzenen Röhre ein einfach-gebromtes Substitutionsproduct erhalten werden kann. Es schien mir damals schon, als entstehe zunächst ein Additionsproduct von der Zusammensetzung des zweifach-gebromten Brenzweinsäureanhydrids, welches dann bei fortgesetztem Erhitzen oder bei Destillation in Bromwasserstoff und Bromcitraconsäureanhydrid zerfällt. Wiederholte Versuche haben mich in dieser Vermuthung bestärkt;

es ist mir indefs nicht gelungen, das anfangs entstehende Additionsproduct in reinem Zustand darzustellen.

Das *Bromcitraconsäureanhydrid* zeigt gegen Wasser ein höchst eigenthümliches Verhalten. Es löst sich in kaltem Wasser langsam, in warmem Wasser rasch auf und erzeugt so *Monobromcitraconsäure.* Es kann indefs aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, und scheidet sich dann entweder als krystallinisch erstarrendes Oel, oder, bei verdünnteren Lösungen, in Form glänzender Blättchen aus.

Die Bromcitraconsäure zerfällt mit ausnehmender Leichtigkeit in Wasser und Bromcitraconsäureanhydrid. Diese Zersetzung erfolgt schon beim Eindampfen im Wasserbad, sie findet sogar bei freiwilligem Verdunsten in trockener Luft statt. Dampft man nämlich die wässerige Lösung der Bromcitraconsäure im Wasserbad ein, so scheidet sich allmälig eine ölartige Flüssigkeit aus, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und alle Eigenschaften des Bromcitraconsäureanhydrids besitzt. Stellt man eine wässerige Lösung der Bromcitraconsäure unter eine Glocke über Schwefelsäure, so entsteht eine weifse Krystallmasse, die nach längerem Stehen alle Eigenschaften des gebromten Anhydrids zeigt. Sie schmilzt wie dieses bei etwa 95°, besitzt den characteristischen Geruch und ist in kaltem Wasser nur langsam löslich. Die Analyse der so dargestellten Substanz gab folgende Resultate :

0,6752 Grm. gaben 0,7638 Grm. Kohlensäure und 0,1064 Grm. Wasser.

0,4856 Grm. gaben 0,4220 Grm. Bromsilber und 0,0084 Grm. Silber.

Vergleicht man die aus diesen Bestimmungen hergeleiteten Procentzahlen mit den für Bromcitraconsäure und Bromcitraconsäureanhydrid berechneten, so bleibt kein Zweifel, dafs die Bromcitraconsäure schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur durch Verlust von Wasser in Anhydrid überzugehen im Stande ist. Man hat nämlich :

berechnet für						
Bromcitraconsäure			Bromcitraconsäure-anhydrid			gefunden
C_5	60	28,71	C_5	60	31,41	30,85
H_5	5	2,39	H_3	3	1,57	1,75
Br	80	38,28	Br	80	41,89	41,78
Θ_4	64	30,62	Θ_3	48	25,13	—
	209	100,00		191	100,00.	

Die Existenz der *Bromcitraconsäure* habe ich durch Darstellung einiger Salze und namentlich durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt. Man erhält dieses Silbersalz als weifsen, flockigen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag, wenn man die Lösung des Bromcitraconsäureanhydrids zunächst mit Ammoniak neutralisirt und dann salpetersaures Silberoxyd zufügt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes gab folgende Zahlen :

0,3222 Grm. gaben 0,1672 Grm. Kohlensäure und 0,0224 Grm. Wasser.

0,3930 Grm. gaben 0,2676 Grm. Chlorsilber.

berechnet			gefunden
C_5	60	14,18	14,15
H_3	3	0,71	0,78
Br	80	18,91	—
Ag_2	216	51,07	51,24
Θ_4	64	15,13	—
	423	100,00.	

Ich habe aufserdem das Baryt- und das Kalksalz der Bromcitraconsäure dargestellt. Fügt man zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des Bromcitraconsäureanhydrids in Wasser Chlorbaryum, so entsteht anfangs kein Niederschlag, beim Stehen der Flüssigkeit setzen sich aber allmälig deutliche Krystalle des Barytsalzes ab. Auch Chlorcalciumlösung giebt mit bromcitraconsaurem Ammoniak keinen Niederschlag;

durch Zusatz von Alkohol erhält man ein weifses krystallinisches Kalksalz.

Es wurde oben erwähnt, dafs bei Destillation von Citrabibrombrenzweinsäure Bromcitraconsäureanhydrid gebildet wird. Man erhält bei dieser Destillation anfangs ein wässeriges, stark zu Thränen reizendes Destillat, in welchem sich nach und nach Krystallflitter ansammeln; gegen Ende der Destillation geht ein krystallinisch erstarrendes Oel über. Dieses und die erwähnten Krystallflitter sind, nach Schmelzpunkt und Bromgehalt, Bromcitraconsäureanhydrid.

Ich kann die Aufzählung der Versuche, die ich über die aus der Citronensäure sich herleitenden Säuren angestellt habe, nicht schliefsen, ohne zweier Mittheilungen wenigstens zu erwähnen, die Cahours vor Kurzem über denselben Gegenstand veröffentlicht hat *). Einzelne der von Cahours angegebenen Thatsachen stimmen vollständig mit den von mir erhaltenen Resultaten überein; andere stehen mit meinen Versuchen in directem Widerspruch.

Wenn ich diese beiden Mittheilungen nur im Vorübergehen erwähne, so geschieht diefs einerseits defshalb, weil es Cahours, im Widerspruch mit den Grundsätzen, welche die meisten Chemiker in ähnlichen Fällen leiten, für geeignet gehalten hat, über diesen Gegenstand zu arbeiten, sieben Monate nachdem ich meine erste Abhandlung der belgischen Academie mitgetheilt hatte, und drei Monate, nachdem dieselbe durch das Institut in Frankreich bekannt geworden war. Es geschieht aufserdem, weil die beiden Mittheilungen von Cahours so wenig in Uebereinstimmung stehen, dafs

---

*) Compt. rend. LIV, 175; LIV, 506 (vgl. S. 74 u. 79 dieses Heftes. *D. R.*)

ich nicht im Stande bin, mir eine Ansicht darüber zu bilden, welche Angaben dieses Chemikers wirklich auf durch den Versuch festgestellten Thatsachen beruhen.

So versichert z. B. Cahours in seiner ersten Mittheilung, die krystallisirbare Säure, die durch Zersetzung der Citrabibrombrenzweinsäure (Ac. bibromo-citraconique) entsteht, sei Bibrombuttersäure. Er sagt: „die Analyse weist ihr die Zusammensetzung: $G_4H_6Br_2\Theta_2$ an"; er fügt bei: „dieses gebromte Product besitzt nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften der Bibrombuttersäure, wie ich mich dadurch überzeugen konnte, dafs ich diese Säure durch Einwirkung von Brom auf Monobrombuttersäure darstellte".

In Cahours' zweiter Mittheilung hat sich die Säure $G_4H_6Br_2\Theta_2$ in $G_4H_5Br\Theta_2$ *) verwandelt. Es heifst jetzt: „da mir die Verschiedenheiten, die ich gleich von Anfang durch vergleichendes Studium der Eigenschaften dieses Körpers und der Bibrombuttersäure beobachtete, Zweifel über seine Zusammensetzung gelassen hatte u. s. w.". „Der Irrthum rührte davon her, dafs unreiner Kalk zur Brombestimmung verwendet worden war". — Ein Irrthum von 16,5 pC.! **)

Nichts destoweniger wird die Existenz einer Säure von der Zusammensetzung $G_4H_6Br_2\Theta_2$ aufrecht erhalten; aber diese Säure ist nicht identisch, sie ist nur isomer mit Bibrombuttersäure.

Wenn Cahours ferner angiebt, diese Reactionen wiederholten sich in derselben Weise, wenn statt dor Citraconsäure die mit ihr isomere Itaconsäure angewandt werde, so ist diefs vollständig irrig. Diese Angabe zeigt nur, dafs der

*) Cahours, dem, wie es scheint, die Existenz der von Schlippe 1858 entdeckten Crotonsäure unbekannt ist, nennt diese Säure: ac. propyllylique monobromé.

**) Vgl. die Brombestimmung S. 99, Nr. 2.



französische Chemiker die Versuche, von denen er spricht, nicht ausgeführt hat *).

VI. Wasserstoffaddition durch Zink.

Im ersten Abschnitt dieser Mittheilungen **) hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dafs directe Wasserstoffaddition durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine verhältnifsmäfsig selten beobachtete Reaction sei. In der That waren damals nur wenige Fälle der Art bekannt und es waren meistens complicirt zusammengesetzte Körper, deren Beziehungen zu einfacheren Substanzen noch jetzt nicht ermittelt sind, für welche man diese Reaction beobachtet hatte. Als bekannte Fälle hatte ich damals aufgeführt : die Umwandlung von Indigblau in Indigweifs, die Verwandlung von Isatin in Isathyd, von Chinon in Hydrochinon, die entsprechenden Reductionen der Substitutionsproducte dieser Körper, und endlich die von Berthelot beobachtete Ueberführung des Acetylens in Aethylen. Ich hätte diesen Beispielen noch einige andere beifügen können, z. B. die Reduction von

*) Nachdem Cahours seine erste Mittheilung veröffentlicht hatte, habe ich der Pariser Academie eine Note eingeschickt, in der ich zunächst die Form von Cahours' Mittheilung rügte und dann zeigte, dafs dem französischen Chemiker meine Arbeit bekannt war, obgleich er sie nicht erwähnt hatte. Die Academie hat es für geeignet gehalten, diese Note nicht in ihre Comptes rendus aufzunehmen, sondern einfach, und zwar als „Prioritätsreclamation“ anzukündigen. Eine Erwiderung von Cahours wurde dann in vollem Umfange abgedruckt. Eine zweite Note von mir, in welcher ich die Widersprüche in Cahours' beiden Mittheilungen darlegte, hatte das Schicksal der ersten.

Ich führe diefs Verfahren an, ohne eine Bemerkung beizufügen.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 129 ; vgl. auch Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861, 260; Bulletin de l'Acad. belge, 12. Jan. 1861.

Alloxan zu Alloxantin und Dialursäure, die Verwandlung der Parabansäure in Oxalantin u. s. w. Ich halte es für geeignet, jetzt beizufügen, dafs die von Zinin *) beobachtete Umwandlung des Benzils in Benzoïn in deutschen Journalen zu jener Zeit noch nicht veröffentlicht, in Rufsland aber bereits bekannt war. Dagegen glaube ich andererseits die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dafs Kolbe **) seine „neue Versuchsreihe über directe Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen" damals noch nicht begonnen hatte.

Bei allen früheren Wasserstoffadditionen war als Wasserstoffquelle Zink, in den meisten Fällen bei Gegenwart einer verdünnten Mineralsäure, in Anwendung gebracht worden; nur Kolbe hatte sich, wie ich, das Natriumamalgams bedient. Dieses letztere Reagens ist seitdem von vielen Chemikern mit Erfolg zu entsprechenden Reactionen verwandt worden. So hat Foster ***) aus Piperinsäure die Hydropiperinsäure dargestellt; Wurtz †) hat Aethylenoxyd und den mit diesem isomeren Aldehyd in Alkohol umgewandelt; Friedel ††) hat Bittermandelöl in Benzylalkohol übergeführt; er hat ferner Baldrianaldehyd und Aceton in gleicher Weise behandelt und aus letzterem Propylalkohol gewonnen; Erlenmeyer und Alexejeff †††) haben aus Zimmtsäure eine wasserstoffreichere Säure dargestellt; und endlich hat Linnemann gezeigt, dafs einzelne Zuckerarten durch Wasserstoffaufnahme Mannit bilden.

*) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 179.

**) Ebendaselbst CXVIII, 122.

***) Journal of the Chem. Soc. XV, 17 (Jan. 1862).

†) Compt. rend. LIV, 280, 915 (Ann. Chem. Pharm. CXXII, 358 u. CXXIII, 140).

††) Bulletin Soc. Chim. 1862, S. 18 u. 42.

†††) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 375.



Nachdem ich an der Fumarsäure und Maleïnsäure, an der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure die directe Wasserstoffaddition durch Einwirkung von Natriumamalgam beobachtet hatte, habe ich verschiedene andere Substanzen der Einwirkung desselben Reagens ausgesetzt. Ich werde die gewonnenen Resultate später mittheilen, will nur jetzt schon bemerken, dafs ich mit Aconitsäure und mit einigen Allylverbindungen Versuche angestellt habe.

Ich habe weiter versucht, das Natriumamalgam durch andere Substanzen, namentlich durch Zink zu ersetzen. Diese letzteren Versuche haben gezeigt, dafs bei directer Einwirkung von Zink auf die aus der Aepfelsäure oder der Citronensäure sich herleitenden Säuren keine Wasserstoffaddition stattfindet. So löst z. B. die Fumarsäure Zink unter Wasserstoffentwickelung auf, um fumarsaures Zink zu erzeugen. Da indefs bei diesen Versuchen der nascirende Wasserstoff unter völlig verschiedenen Bedingungen zur Wirkung kommt, insofern die Lösung bei Einwirkung von Zink sauer, bei Einwirkung von Natriumamalgam dagegen alkalisch ist, so habe ich den Versuch in der Weise umgeändert, dafs ich Fumarsäure mit überschüssiger Kalilauge unter gelindem Erwärmen auf Zink einwirken liefs. Nach kurzer Zeit war das fumarsaure Salz in bernsteinsaures Salz übergegangen.

Es scheint demnach, als fände, bei diesen Säuren wenigstens, die Wasserstoffaddition in saurer Lösung nicht statt, aber als erfolge sie in alkalischer Lösung stets, gleichgültig durch welches Metall der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Dasselbe Verhalten hat Berthelot bekanntlich auch für das Acetylen beobachtet.

Diese Versuche werfen einiges Licht auf den Vorgang bei solchen Wasserstoffadditionen. Man kann sich nämlich die Reaction in zweierlei Weise erklären. Man kann entweder annehmen, die wasserstoffärmere Säure addire sich

direct zu Metall, um so das Salz der wasserstoffreicheren Säure zu erzeugen; oder man kann annehmen, der Wasserstoff trete, anstatt frei zu werden, in das Salz der wasserstoffärmeren Säure ein. Die Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Auffassung.

VII. Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie.

Die Verschiedenheit procentisch gleich zusammengesetzter Substanzen kann entweder darauf beruhen, dafs die qualitativ gleich zusammengesetzten Molecule eine verschiedene Anzahl von Atomen enthalten; oder auch darauf, dafs innerhalb der durch gleichviel Atome gebildeten Molecule eine andere Anordnung der Atome stattfindet. In der That finden die meisten Fälle von *Isomerie* und besonders die Isomerieen der genauer erforschten Substanzen ihre Erklärung in *Polymerie* oder in *Metamerie*.

Zu den Fällen von Isomerie, über deren Ursache man sich seither keine Rechenschaft zu geben im Stande war, gehören unter anderen auch die Isomerie der Fumarsäure mit der Maleïnsäure und ebenso die Isomerie der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Es scheint mir nun, als könne aus den Versuchen, die im thatsächlichen Theil dieser Abhandlung zusammengestellt sind, eine Ansicht hergeleitet werden, die von der Ursache der Isomerie dieser Säuren, und ebenso einer Anzahl ähnlich zusammengesetzter Substanzen, eine ziemlich befriedigende Vorstellung giebt.

Zur Erleichterung des Verständnisses dieser Ansichten mag es gestattet sein, zunächst einige der hierauf bezüglichen Thatsachen zusammenzustellen. Von der Aepfelsäure leiten sich durch Wasserverlust *zwei* isomere Säuren her, die durch die gemeinschaftliche Formel $\mathrm{C_4H_4O_4}$ ausgedrückt werden.

Die homologe Formel $C_5H_6O_4$ drückt die Zusammensetzung der *drei* isomeren Säuren aus, die durch Zersetzung der Citronensäure erhalten werden können. Man hat :

Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	$C_5H_6O_4$	Itaconsäure
Maleïnsäure	„	„	Citraconsäure
		„	Mesaconsäure.

Es mufs dabei zunächst auffallen, dafs die erste isomere Gruppe nur aus *zwei*, die mit ihr homologe Säuregruppe dagegen aus *drei* isomeren Gliedern gebildet ist; und es wird gerade defshalb schwer zu entscheiden sein, welche Glieder dieser homologen Säuregruppen sich eigentlich entsprechen. Die Citraconsäure kann mit Sicherheit als das der Maleïnsäure entsprechende Glied angesehen werden; beide sind fähig Anhydride zu bilden, die durch Wasseraufnahme wieder in dieselbe Säure übergehen. Die Itaconsäure scheint in mancher Hinsicht der Fumarsäure analog. Die Fumarsäure repräsentirt aber gleichzeitig auch die Mesaconsäure; sie entsteht aus der Maleïnsäure durch Einflufs derselben Reagentien, durch welche die Citraconsäure in Mesaconsäure übergeführt wird.

Die *zwei* isomeren Säuren $C_4H_4O_4$ unterscheiden sich von der Bernsteinsäure nur durch zwei Atome Wasserstoff, die sie weniger enthalten. Die *drei* isomeren Abkömmlinge der Citronensäure $C_5H_6O_4$ stehen in derselben Beziehung zu der mit der Bernsteinsäure homologen Brenzweinsäure.

Die isomeren Säuren $C_4H_4O_4$ und ebenso die Säuren $C_5H_6O_4$ zeigen die characteristische Eigenschaft, sich ausnehmend leicht, durch directe Addition, mit zwei Atomen Wasserstoff zu vereinigen. Die ersteren erzeugen so Bernsteinsäure, die letzteren Brenzweinsäure; und es ist besonders bemerkenswerth, dafs die *zwei* Modificationen der Säure $C_4H_4O_4$ dieselbe Bernsteinsäure erzeugen, und dafs aus den *drei* isomeren Säuren $C_5H_6O_4$ dieselbe Brenzweinsäure erhalten wird.

Ebenso wie mit Wasserstoff verbinden sich die in Rede stehenden Säuren auch direct durch einfache Addition mit Brom. Aber während die durch Wasserstoffaddition erzeugten Substanzen identisch sind, gleichgültig aus welcher isomeren Modification sie erhalten wurden, finden im Gegentheil für die durch Bromaddition entstandenen Producte characteristische Verschiedenheiten statt. Jede der *zwei* isomeren Säuren $\text{G}_4H_4\Theta_4$ und jede der *drei* isomeren Säuren $\text{G}_5H_6\Theta_4$ erzeugt eine eigenthümliche, ihr entsprechende bromhaltige Säure. Man hat nämlich :

Fumarsäure	$\text{G}_4H_4\Theta_4$	giebt	$\text{G}_4H_4Br_2\Theta_4$	Bibrombernsteinsäure
Maleïnsäure	„	„	„	Isobibrombernsteinsäure
Itaconsäure	$\text{G}_5H_6\Theta_4$	„	$\text{G}_5H_6Br_2\Theta_4$	Itabibrombrenzweinsäure
Citraconsäure	„	„	„	Citrabibrombrenzweinsäure
Mesaconsäure	„	„	„	Mesabibrombrenzweinsäure.

Alle diese Thatsachen finden, wie mir scheint, bis zu einem gewissen Grad ihre Erklärung in den folgenden Betrachtungen.

Die Bernsteinsäure und die mit ihr homologe Brenzweinsäure können nach den Ansichten über die Atomigkeit der Elemente, die ich vor längerer Zeit mitgetheilt habe, als geschlossene Molecule betrachtet werden; das heifst alle Verwandtschaftseinheiten der das Molecul zusammensetzenden Atome sind durch andere Atome gesättigt. Beide Säuren enthalten zwei Atome durch Radicale vertretbaren Wasserstoffs, weil zwei Atome Wasserstoff nur durch Vermittlung des Sauerstoffs mit der Kohlenstoffgruppe vereinigt sind. Diese beiden durch Radicale vertretbaren (typischen) Wasserstoffatome werden leicht durch Metalle ersetzt, weil aufser den zwei Atomen typischen, d. h. nur durch die eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten mit dem Kohlenstoff verbundenen, Sauerstoffs noch zwei weitere Atome Sauerstoff vorhanden sind, die durch beide Verwandtschaftseinheiten an

den Kohlenstoff gebunden sind, die also in der Ausdrucksweise der Typentheorie dem Radical angehören.

Wenn man diese beiden Wasserstoffatome in Abzug bringt, wie diefs die typischen Formeln

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_5H_6\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Bernsteinsäure Brenzweinsäure

schon thun, und wie es deutlicher noch aus der graphischen Darstellung hervorgeht, der ich mich an einem anderen Ort mehrfach bedient habe: so sieht man leicht, dafs in der Bernsteinsäure noch *vier*, in der Brenzweinsäure noch *sechs* Atome Wasserstoff vorhanden sind. Dieser in der Ausdrucksweise der Typentheorie dem Radical angehörige Wasserstoff ist nach der Theorie der Atomigkeit der Elemente direct mit dem Kohlenstoff verbunden, und zwar so, dafs stets zwei Atome Wasserstoff an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind.

Nimmt man nun an, dafs in der einen oder anderen dieser beiden normalen Säuren zwei solche Wasserstoffatome fehlen, so hat man einerseits die Zusammensetzung der Fumarsäure und der Maleïnsäure, andererseits die Formel der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Da nun in der Bernsteinsäure *zwei* Paare solcher an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome vorhanden sind, so sieht man die Möglichkeit der Existenz *zweier* wasserstoffärmeren Säuren ein, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffpaare fehlt. Für die Brenzweinsäure versteht man ebenso die Existenz von *drei* isomeren wasserstoffärmeren Säuren, je nachdem das eine oder das andere der *drei* Paare von Wasserstoffatomen, die in dem Molecul der normalen Substanz direct an den Kohlenstoff gebunden sind, nicht vorhanden ist.

An der Stelle des Moleculs, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlen-

stoffs nicht gesättigt; es ist an der Stelle gewissermafsen eine Lücke *). Daraus erklärt sich die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher solche gewissermafsen lückenhafte Substanzen sich durch Addition mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen. Die freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs haben ein Bestreben sich zu sättigen und so die Lücke auszufüllen.

Bringt man an diese freien Stellen Wasserstoff, so sind alle Kohlenstoffatome im Inneren des Moleculs an dasselbe Element, an Wasserstoff, gebunden; man sieht keinerlei Grund für die Existenz verschiedener Modificationen der so erhaltenen normalen Substanzen ein. In der That kennt man bis jetzt nur Eine Bernsteinsäure und nur Eine Brenzweinsäure.

Setzt man dagegen an dieselben freien Stellen Brom, so ist der Kohlenstoff im Inneren des Moleculs zum Theil an Wasserstoff, zum Theil an Brom gebunden; und es ist dann leicht einzusehen, dafs verschiedene Modificationen solcher bromhaltigen Säuren existiren müssen, je nachdem sich das Brom an der einen oder anderen Stelle befindet. Man sieht weiter leicht, dafs aus jeder Modification einer wasserstoffärmeren Säure sich durch Bromaddition eine ihr entsprechende Modification der bromhaltigen Säure erzeugen mufs. Man kann ferner voraussagen, dafs aus den verschiedenen Modificationen einer bromhaltigen Säure durch Rückwärtssubstitution dieselbe normale Säure entstehen wird.

Ich habe es aus mehrfachen Gründen, namentlich um allgemein verständlich zu sein, vorgezogen, bei diesen Betrachtungen alle s. g. rationellen Formeln zu vermeiden. Es

*) Man kann natürlich eben so gut annehmen, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermafsen zusammengeschoben, so dafs zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist diefs nur eine andere Form für denselben Gedanken.

ist an sich einleuchtend, dafs diese und ähnliche Ansichten, die sich aus der Theorie der Atomigkeit der Elemente herleiten, in der mannigfaltigsten Weise durch Formeln ausgedrückt werden können, wie diefs in ähnlichen Fällen in neuerer Zeit von vielen Chemikern, wie mir scheint nicht gerade zur Erleichterung des Verständnisses, gethan worden ist. Ich halte es sogar für geeignet, diese Betrachtungen, obgleich sie einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig sind, für den Augenblick nicht weiter auszudehnen, weil ich mir nicht den Vorwurf zuziehen möchte, ich lasse mich allzuweit durch grundlose Hypothesen hinreifsen; ein Vorwurf, der so lange für begründet gehalten werden könnte, als die Theorie der Atomigkeit nicht im Zusammenhang dargelegt worden ist.

Ich will indefs jetzt schon beifügen, dafs dieselben Ansichten auch von der Existenz der verschiedenen Modificationen der Weinsäure eine gewisse Rechenschaft geben; und dafs man bei etwas weiterem Ausdehnen dieser Ansichten sogar die Möglichkeit isomerer Modificationen einsieht, bei welchen die Stellung der Atome im Molecul so weit gleich ist, dafs die chemischen Eigenschaften dieselben sein müssen, bei denen aber dennoch eine gewisse Verschiedenheit der Anordnung der Atome stattfindet, aus welcher sich vielleicht später jene merkwürdigen Erscheinungen der Moleculardissymetrie werden erklären lassen, die gerade die Weinsäure in so auffallendem Mafse zeigt.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne meinem Assistenten, Herrn E. Linnemann, für die werthvolle Hülfe zu danken, die er mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

Ueber Acroleïn und Acrylsäure;

von Dr. *A. Claus.*

Die Acrylsäure ist von Redtenbacher *) aus dem Acroleïn durch Behandeln mit Silberoxyd im Ueberschufs als Silbersalz erhalten worden; jedoch ist diese Darstellungsmethode der Säure durchaus keine ergiebige, da einmal das acrylsaure Silberoxyd sich sehr leicht zersetzt, und zweitens nicht einmal alles Acroleïn in Acrylsäure verwandelt wird, sondern daneben, wie im Späteren gezeigt werden wird, noch eine andere Säure entsteht. Ich habe daher, um die acrylsauren Salze untersuchen zu können, zunächst versucht, das Acroleïn durch Einwirkung anderer Oxydationsmittel in Acrylsäure überzuführen. Das zu diesen im Folgenden mitgetheilten Versuchen angewendete Acroleïn wurde nach dem von Hübner und Geuther **) angegebenen Verfahren durch Destillation von Glycerin mit saurem schwefelsaurem Kali dargestellt.

Verhalten des Acroleïns zu Oxydationsmitteln.

Giefst man Acroleïn vorsichtig zu einem Gemische von *saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure*, so entsteht bei jedesmaligem Zusatz starkes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; daneben bildet sich aber weiter Nichts als Ameisensäure, die durch Destillation leicht gewonnen werden kann. Das Natronsalz derselben wurde analysirt :

Die Analyse des krystallisirten Natronsalzes lieferte folgende Zahlen : 0,415 Grm. Salz gaben nach Glühen 0,3226 Grm. kohlensaures Natron, also 0,1887 Grm. oder 45,4 pC. Natron; ferner lieferten 1,993 Grm. nach Glühen 1,536 Grm. kohlen-

*) Ann. Chem. Pharm. XLVII, 113.

**) Ebendaselbst CXIV, 35.



saures Natron, also 44,9 pC. Natron. (Die Formel NaO, C^2HO^3 verlangt 45,5 pC. Natron.)

Die Krystalle dieses analysirten Natronsalzes enthielten jedoch kein Krystallwasser, während das ameisensaure Natron nach Göbel 2 Aequivalente enthalten soll; und ihre Lösung gab mit essigsaurem Bleioxyd versetzt nicht die characteristischen Krystalle des ameisensauren Bleioxyds. Bei der genaueren Untersuchung des Natronsalzes von aus Oxalsäure gewonnener Ameisensäure habe ich dann gefunden, dafs dasselbe wasserfrei krystallisirt und beim Vermischen mit essigsaurem Bleioxyd ebenfalls keine Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd absetzt, was, wie ich mich überzeugte, von der Löslichkeit des letztgenannten Salzes in essigsaurem Natron herrührt.

Dieselben Producte erhielt ich auch, als ich saures chromsaures Kali und Schwefelsäure in der doppelten Verdünnung anwandte.

Braunstein und Schwefelsäure wirken auf Acroleïn selbst in der Kälte sehr energisch ein; trotz starken Kühlens erhitzt sich das Gemisch bedeutend, die ganze Masse schäumt sehr auf und es hinterbleibt zuletzt nur eine schwarzbraune schwammige Kohle.

Auch Versuche, mittelst *Chlorwassers*, analog der Darstellung der Benzoësäure aus Bittermandelöl, das Acroleïn zu Acrylsäure zu oxydiren, lieferten keine Säure, sondern einen braungefärbten ölartigen Körper, wahrscheinlich dasselbe Chlorsubstitutionsproduct, welches schon Redtenbacher bei Einwirkung von freiem Chlor auf Acroleïn erhalten hat *).

Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht wirkt in der Kälte auf Acroleïn nur sehr langsam ein; nach etwa

*) Ann. Chem. Pharm. XLVII, 122.



acht Tage langem Stehen ist der Geruch nach Acroleïn fast ganz verschwunden, und die Flüssigkeit ist nun dunkelbraun, fast ganz undurchsichtig und dickflüssig geworden. Sie ist in Wasser vollständig löslich, und entwickelt beim Erhitzen auf etwa 100° C. eine grofse Menge braunrother Dämpfe. Dampft man nun, zum Verjagen des gröfsten Theiles der überschüssigen Salpetersäure, im Wasserbade weiter ein, so hinterbleibt eine dicke braungefärbte, stark sauer reagirende Masse, die sich in Wasser löst, und mit Kreide neutralisirt und kochendheifs filtrirt wurde.

Auf dem Filter blieb neben überschüssigem kohlensaurem Kalk auch oxalsaurer Kalk zurück. Aus dem Filtrat krystallisirten beim Erkalten concentrische Gruppen kleiner Nadeln eines in kaltem Wasser schwer löslichen Kalksalzes aus, das aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt werden konnte. Die Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, schied auf Zusatz von Alkohol nach einiger Zeit Krystallnadeln eines sich am Licht schwärzenden Silbersalzes ab. Dem Aussehen des Kalksalzes, sowie auch seinem Verhalten zu Silberlösung nach konnte dasselbe *glycolsaurer Kalk* sein, welche Ansicht auch durch die Analyse bestätigt wurde :

Es hinterliefsen nämlich 0,4985 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz nach starkem Glühen im Leuchtgasgebläse 0,148 Grm. Kalk. Ferner lieferten 0,3358 Grm. beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,3135 Grm. Kohlensäure und 0,1078 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C^4	24	25,3	25,4
H^3	3	3,2	3,6
O^5	40	42,0	41,3
CaO	28	29,5	29,7
	195	100,0	100,0.

Ganz dieselben Producte liefert *rauchende Salpetersäure*, nur ist die Einwirkung natürlich eine viel energischere; setzt

man nämlich Acroleïn tropfenweise zu durch kaltes Wasser gut gekühlter rother rauchender Salpetersäure, so entsteht jedesmal unter Zischen Aufbrausen von entweichenden rothen Dämpfen, zugleich tritt starke Erwärmung ein; nach einiger Zeit hört diese Einwirkung bei fernerem Zusatz von Acroleïn auf, die rothe Farbe ist vollständig verschwunden und es bleibt eine dickflüssige grün gefärbte Masse, aus der sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure Krystalle von Oxalsäure abscheiden. Die Mutterlauge wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und heifs filtrirt; beim Erkalten setzten sich dann auch wieder Krystalle von glycolsaurem Kalk ab.

0,3975 Grm. von diesem Salz bei 100° getrocknet lieferten nach dem Glühen 0,1175 Grm. oder 29,5 pC. Kalk.

Diese Oxydation des Acroleïns zu Oxalsäure und Glycolsäure kann nach folgender Gleichung vor sich gehend gedacht werden :

$$2\,C^6H^4O^2 + H^2O^2 + O^{14} = C^4O^6 . H^2O^2 + 2\,C^4H^4O^6.$$

Da das Acroleïn beim Stehen an der Luft *Sauerstoff* aus dieser anzieht und wenigstens theilweise sich zu Acrylsäure oxydirt, so versuchte ich die Darstellung derselben aus dem Acroleïn durch directe Einwirkung von Sauerstoff. Jedoch auch dieser Versuch lieferte nicht das gewünschte Resultat; etwas Acrylsäure war allerdings entstanden, die leicht am characteristischen Bleisalz, dessen Beschreibung im Folgenden mitgetheilt werden wird, zu erkennen war, der bei weitem gröfste Theil des Acroleïns aber war unverändert geblieben oder in Disacryl verwandelt worden.

Setzt man Acroleïn zu *alkoholischer Kalilösung*, so entsteht bei Zusatz eines jeden Tropfens eine lebhafte Reaction; es bildet sich unter heftigem Zischen ein fester Körper, der sich dann im Alkohol wieder löst; allmälig geräth die Lösung, auch wenn von aufsen gut gekühlt wird, ins Sieden und färbt sich braun. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet Was-

ser Nichts aus; dagegen wird durch Säuren ein gelber amorpher Körper gefällt, der in Ammoniak, Natron, überhaupt in Basen löslich, aus allen diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt wird. In Wasser ist er vollkommen unlöslich, dagegen löst er sich leicht in Alkohol und Aether, nach deren Verdunsten er als gelbes dickes Oel zurückbleibt, das allmälig und zwar auch wieder amorph erstarrt. Die alkoholische Lösung färbt blaues Lakmuspapier schwach roth. Verdünnte Säuren verändern diesen Körper selbst bei anhaltendem Kochen nicht; er schmilzt darin ebenso wie in kochendem Wasser. Für sich erhitzt giebt er zuerst wenig von einem unangenehm riechenden stechenden Dampf einer flüchtigen Säure aus; dann treten andere ölartige Producte mit einem widrigen, an Häringslake erinnernden Geruch auf. Aus den kohlensauren Alkalien treibt er bei längerem Kochen die Kohlensäure aus, unter Bildung von in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen, ganz unkrystallinischen Salzen, die durch Ausziehen mit Alkohol leicht vom überschüssigen kohlensauren Alkali zu trennen sind. Aus dem kohlensauren Baryt treibt diese offenbar sehr schwache Säure die Kohlensäure nicht aus; in Barytwasser löst sie sich leicht, doch ist das Barytsalz schwierig rein darzustellen, da es schon durch Kohlensäure zersetzt wird; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber auch ganz amorph.

Die Analyse gab für die von verschiedenen Darstellungen herstammende Säure folgende Zahlen:

I. 0,1365 Grm. lieferten 0,318 Grm. Kohlensäure und 0,1012 Grm. Wasser.

II. 0,2592 Grm. gaben 0,6125 Grm. Kohlensäure und 0,178 Grm. Wasser.

III. 0,3768 Grm. lieferten 0,250 Grm. Wasser (die Kohlenstoffbestimmung ging verloren).

IV. 0,224 Grm. gaben 0,528 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

Daraus folgt, dafs diese Substanz die nämliche Zusammensetzung wie das Acrolein besitzt :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^6	36	64,8	63,9	64,4	—	64,28
H^4	4	7,2	8,2	7,6	7,3	7,60
O^2	16	28,5	27,9	28,0	—	28,12
	56	100,0	100,0	100,0	—	100,00.

Um das Atomgewicht festzustellen, habe ich das Natron- und Kalksalz analysirt.

Das Natronsalz bleibt nach dem Verdunsten seiner wässerigen wie alkoholischen Lösung vollständig unkrystallinisch, als ein braungefärbter Syrup zurück, der beim Erkalten erstarrt und beim Pulvern gelb wird.

Die im Folgenden mitgetheilten Analysen sind mit Salzen gemacht, welche aus von verschiedenen Bereitungen herstammender Säure dargestellt sind.

I. Darstellung. 1,0015 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,1435 Grm. kohlensaures Natron, das mit Schwefelsäure geglüht 0,195 Grm. schwefelsaures Natron gab, also 8,5 pC. Natron.

II. Darstellung. 0,4377 Grm. lieferten nach Glühen 0,068 Grm. kohlensaures Natron oder 9,1 pC. Natron.

Ferner lieferten 0,624 Grm. 0,098 Grm. kohlensaures Natron oder 9,1 pC. Natron.

Das Kalksalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich und scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Natronsalzes in gelben Flocken ab, die auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, nach dem Trocknen wie ein fest gewordener Gummi erscheinen.

0,2305 Grm. gaben nach starkem Glühen im Leuchtgasgebläse 0,018 Grm. Kalk, also 7,8 pC.

0,152 Grm. lieferten 0,012 Grm. oder 7,8 pC. Kalk.

0,442 Grm. lieferten 0,033 Grm. oder 7,72 pC. Kalk.

Hiernach berechnet sich das Atomgewicht der Säure, als einbasisch betrachtet, aus dem Natronsalz = 326, aus dem Kalksalz = 339. Die sechsfache Formel des Acroleïns be-

sitzt ein Atomgewicht = 336, daraus ergäbe sich also die Formel $HO . C^{36}H^{23}O^{11}$; freilich wäre dann der Natrongehalt in den oben unter II. angeführten Analysen etwas zu hoch gefunden, was aber seine Erklärung leicht darin findet, dafs das Salz durch eine Spur kohlensaures Natron verunreinigt gewesen sein kann.

Die übrigen Salze dieser Säure, für die ich den Namen *Hexacrolsäure* vorschlage, sind mit Ausnahme des Ammoniak- und Kalisalzes in Wasser unlöslich, und lassen sich aus den Lösungen der löslichen Salze durch Fällen mit den entsprechenden neutralen Salzen leicht darstellen.

Die Hexacrolsäure bildet sich ferner aus dem Acroleïn beim Behandeln mit wässeriger Kalilauge, und ebenso bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd.

Acrylsäure.

Nach allen diesen im Vorhergehenden mitgetheilten Versuchen blieb mir zur Darstellung der Acrylsäure leider kein anderer Weg übrig, als der von Redtenbacher angegebene, mittelst Silberoxyd. Zu dem Zweck wurde in einen geräumigen, mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben frisch gefälltes und in Wasser suspendirtes Silberoxyd gebracht und das etwa im dreifachen Volum Wasser gelöste Acroleïn durch ein Trichterrohr zugegeben. Beim Umschütteln trat etwas Erwärmung ein, doch war die von Redtenbacher angegebene heftige Einwirkung offenbar durch die Verdünnung mit Wasser vollständig verhindert. Der Kolben wurde durch Umhüllen mit einem Tuche vor der Einwirkung des Lichtes geschützt etwa 2 Tage lang stehen gelassen. Der Geruch nach Acroleïn war nun fast ganz verschwunden, die Flüssigkeit reagirte stark sauer und kleine weifse Krystalle, offenbar von acrylsaurem Silberoxyd, waren auf der Oberfläche wahrzunehmen. Da ich bei einem Versuch, direct

das Silbersalz zu gewinnen, fast alle Säure durch Reduction verlor, so habe ich das von Redtenbacher angegebene Verfahren in folgender Weise geändert : die ganze Masse wurde zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Ein Versuch zu filtriren gelang nicht, da sich neben Acrylsäure noch ein braungefärbter Körper gebildet hatte, der so fein in der Flüssigkeit suspendirt war, dafs er die Poren des Filters sofort verstopfte. Daher wurde zur Trockne verdampft und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es entwickelte sich Kohlensäure, reducirtes Silber blieb zurück und der erwähnte braune Körper wurde in Flocken ausgeschieden. Nun wurde filtrirt und aus dem Filtrat die Acrylsäure abdestillirt.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse wurde mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin sich der braune Körper mit tiefrother Farbe löste; auch in kohlensaurem Natron war er bei längerem Kochen löslich; durch Säuren wurde er aus diesen Lösungen wieder gefällt und zwar ganz in der nämlichen Form, wie die Hexacrolsäure. Das gleiche Verhalten zu Basen und die im Folgenden angeführte Analyse erwiesen ihn als solche.

Es lieferten nämlich beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1903 Grm. 0,449 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser. Daraus berechnen sich 64,3 pC. Kohlenstoff und 7,02 pC. Wasserstoff.

Die Acrylsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit von eigenthümlichem, stechendem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch, den man sehr deutlich bei der Zersetzung irgend eines acrylsauren Salzes mit Schwefelsäure wahrnehmen kann. Sie scheint mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar zu sein, und destillirt zugleich mit den Wasserdämpfen ziemlich gleichmäfsig über. Man kann daher das reine Säurehydrat aus der verdünnten Säure nicht durch Destillation gewinnen. Am besten würde sich jedenfalls zur

Darstellung der wasserfreien Säure das Bleisalz eignen durch Zerlegung mit trockenem Schwefelwasserstoffgas. Da jedoch die Darstellung der Acrylsäure durch die gleichzeitige Bildung der Hexacrolsäure so erschwert und die Ausbeute so verringert wird, so habe ich diesen Versuch, der jedoch nicht von gröfserem Interesse ist und nur grofse Quantitäten Substanz verlangt, nicht ausgeführt.

Acrylsaure Salze.

Allgemeines. Die acrylsauren Salze werden zum gröfsten Theil von Wasser sehr leicht gelöst, aufser dem Silbersalz, welches wenigstens in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Daneben ist es eigentlich nur das Bleisalz, welches leicht in deutlichen Krystallen erhalten werden kann, und seiner characteristischen Form wegen ist es das beste Mittel zur Erkennung der Acrylsäure; alle übrigen Salze sind in Wasser ungemein löslich, einige dampfen sogar zu einer dicken gummiartigen Masse ein, die sich erst nach längerem Stehen an der Luft meist von einzelnen Punkten aus in Krystalle umzuwandeln beginnt. Alle verlieren beim Erhitzen auf etwa 100° C. einen Theil ihrer Säure; sie lösen sich dann in Wasser nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlassen einen Theil als unlösliches basisches Salz. Von dieser unlöslichen basischen Verbindung scheiden vorzüglich leicht die Kalk-, Zink- und Barytsalze schon beim blofsen Stehen an der Luft aus. Es ist daher schwer, diese Salze zur Analyse geeignet zu erhalten, da auch beim Eindampfen ihrer Lösungen meist dieses basische Salz entsteht, welches natürlich den Procentgehalt an Base erhöht.

Die acrylsauren Salze werden am besten dargestellt aus der wässerigen Säure, wie man sie bei der Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure gewinnt, durch Neutralisation mit den betreffenden kohlensauren Salzen. Es ist nöthig, um

sie ganz rein und farblos zu erhalten, sie mit Thierkohle zu kochen, weil auch bei Anwendung ganz wasserheller Säure doch, sobald man neutralisirt, eine gelbe Färbung eintritt, die wahrscheinlich von einer Spur beigemengten Acroleïns herrührt.

Acrylsaures Natron, schon von Redtenbacher dargestellt, bleibt nach vollständigem Eindampfen der wässerigen Lösung in dendritenförmig an den Wänden des Krystallisationsschälchens sich in die Höhe ziehenden, undeutlichen Krystallhäuten zurück, die sehr leicht Feuchtigkeit anziehen und zerfliefsen. Die von Redtenbacher beschriebenen Prismen zu erhalten ist mir nicht gelungen. Das Salz enthält kein Krystallwasser; Redtenbacher führt 3 Atome an, jedoch beruht diese Angabe offenbar auf einem Versehen, wie seine Berechnung zeigt *).

Bei der Analyse lieferten 0,523 Grm. unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknetes Salz nach Glühen 0,294 Grm. kohlensaures Natron, also 32,8 pC. Natron (berechnet 32,9).

Acrylsaures Kali ist fast eben so leicht löslich, wie das Natronsalz, scheidet sich aus ganz concentrirter heifser Lösung beim Erkalten auf der Oberfläche in weifsen, undurchsichtigen, wie Schimmel aussehenden Krystallhäuten ab, die mit ganz wenig Wasser befeuchtet nach einiger Zeit äufserst dünne, seideglänzende, filzartig verwirrt durch einander liegende kleine Nädelchen erkennen lassen; sie ziehen ebenfalls aus der Luft Wasser an und zerfliefsen sehr leicht.

---

*) 0,908 Grm. verloren nach ihm beim Trocknen im Wasserbade 0,0295 Grm., daraus berechnet er 32,5 pC. Wasser, in der That sind es aber nur 3,2 pC., die noch lange nicht 1 Atom Krystallwasser ausmachen. (Uebrigens würden 32,5 pC. nicht 3, sondern 5 Atomen entsprechen.) Demnach ist dieser beim Trocknen gefundene Verlust nur mechanisch beigemengtem Wasser zuzuschreiben, oder, was auch sein kann, er rührte von entwichener Acrylsäure her.

Bei der Analyse verloren 0,378 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Salz beim Erhitzen im Wasserbad 0,018 Grm. an Gewicht. Nach Glühen mit Schwefelsäure blieben 0,296 Grm. schwefelsaures Kali oder 0,16 Grm. Kali, was auf 0,373 Grm. berechnet 42,8 pC. ausmacht (die Formel $KO . C^6H^3O^3$ verlangt 42,8 pC.).

Acrylsaurer Baryt trocknet beim Eindampfen der wässerigen Lösung zu einer gummiartigen zähen Masse ein, die, wenn das Salz vorher mit Thierkohle gereinigt war, bei längerem Stehen an der Luft von einzelnen Punkten aus sternförmig gruppirte Nadeln zu bilden beginnt. Diese Krystalle lösen sich dann in Wasser wieder sehr leicht auf, während ein Theil der eingetrockneten Masse als amorphes basisches Salz ungelöst zurückbleibt. Dafs Redtenbacher dieses langsame Krystallisiren übersehen hat, kann einmal daher rühren, dafs er das Salz nicht lange genug hat an der Luft stehen lassen, oder zweitens auch daher, dafs dasselbe nicht von dem gelben Farbstoff befreit war; in solchem gelbgefärbten Salz liefs sich selbst nach Monate langem Stehen keine Spur von Krystallisation erkennen.

Acrylsaurer Kalk. Beim vollständigen Eindampfen der wässerigen Lösung bleiben Krystallgruppen zurück, die aus kleinen dicken Nadeln bestehen; nach einiger Zeit fangen sie an, undurchsichtig zu werden, und haften fest am Gefäfs an. Sie geben schon beim längeren Stehen an der Luft, beim Erhitzen aber besonders leicht unter Bildung von basischem, in Wasser unlöslichem Salz Säure aus.

0,881 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz wurden mehrmals im Luftbad auf 100° bis 110° erhitzt und verloren nach und nach 0,0527 Grm. an Gewicht. Darauf wurde mit Schwefelsäure geglüht und es blieben 0,6478 Grm. schwefelsaurer Kalk oder 0,2667 Grm. Kalk, was auf das ursprüngliche Gewicht berechnet 30,8 pC., auf das nach dem Erhitzen gebliebene Gewicht dagegen 32,1 pC. macht. (Neutraler acrylsaurer Kalk verlangt 30,7 pC. Kalk.)

Ferner verloren 0,3675 Grm. des Salzes beim Erhitzen auf 100° 0,021 Grm. an Gewicht; nach starkem Glühen blieben 0,1184

Grm. Kalk, was auf das erste Gewicht berechnet 30,8, auf das zweite dagegen 32,7 pC. macht.

Danach ist es offenbar, dafs der Verlust, den das Salz beim Erhitzen auf 100° erleidet, nur entwichener Säure zuzuschreiben ist; wofür auch der Umstand spricht, dafs man beim Trocknen im Wasserbade sowohl bei diesem, wie überhaupt bei allen acrylsauren Salzen niemals constantes Gewicht bekommt.

Acrylsaures Bleioxyd krystallisirt aus seiner kochenden, ziemlich concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten in prachtvoll seideglänzenden dünnen Nadeln aus, indem die ganze Masse zu einem filzartig aussehenden Krystallbrei erstarrt. Schöner kann man diese Nadeln erhalten, wenn man eine Lösung des Salzes in kaltem Wasser unter der Luftpumpe langsam verdunsten läfst; es setzen sich dann 1/2 Zoll lange sternförmig gruppirte Krystalle ab. Sie enthalten kein Krystallwasser und verlieren beim Trocknen im Luftbad unter Bildung von amorphem, in Wasser ganz unlöslichem basischem Salz ebenfalls Säure. Beim Erhitzen über 100° fangen die Krystalle an zu schmelzen, geben den eigenthümlichen, stechend riechenden Dampf der Acrylsäure aus, und hinterlassen dann nach schwachem Verpuffen eine schwammartig aufgelöste Masse von Kohlenblei.

0,7642 Grm. unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten nach Glühen mit Schwefelsäure 0,6628 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also 0,488 Grm. Bleioxyd oder 63,8 pC. (die Formel PbO . $C^6H^3O^3$ verlangt 63,9 pC.).

Acrylsaures Zinkoxyd, dargestellt aus der wässerigen Acrylsäure durch Kochen mit kohlensaurem Zinkoxyd, bleibt beim Eindampfen seiner Lösung bis fast zur Trockne als kleine glänzende Krystallschüppchen zurück, die eben so leicht wie das Kalksalz Säure verlieren, und beim Auflösen in Wasser amorphes basisches Salz hinterlassen.

0,302 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten nach dem Glühen mit Salpetersäure 0,122 Grm. Zinkoxyd, also 40,4 pC. Neutrales acrylsaures Zinkoxyd verlangt 39,1 pC.

Acrylsaures Silberoxyd aus der wässerigen Säure durch Neutralisation mit kohlensaurem Silberoxyd zu erhalten ist mir nicht gelungen, da zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und zur Krystallisation eingedampft werden mufs, wobei stets fast alles Silber reducirt abgeschieden wird. Leicht erhält man dagegen das Salz durch Vermischen von acrylsaurem Natron oder Kali mit salpetersaurem Silberoxyd in wässerigen Lösungen. Wendet man hierbei concentrirte Lösungen an, so scheidet sich ein dicker, käsiger, auf den ersten Blick dem Chlorsilber nicht unähnlich aussehender Niederschlag ab, der aber aus ganz kleinen Nädelchen besteht, die sich in vielem Wasser wieder lösen; bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt zuerst eine schwach bläuliche Trübung ein, nach einiger Zeit setzen sich aber prächtige Nadeln von acrylsaurem Silberoxyd ab. Das Salz ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, doch mufs man beim Auflösen vermeiden, mehr als einmal aufzukochen, weil sonst sofort viel Silber reducirt wird; beim Erkalten der Lösung setzen sich dann lanzettförmige Nadeln ab, die aber stets von anhängendem Silber grau erscheinen.

Acrylsaures Aethyloxyd. Die Darstellung des Acrylsäureäthers hat Redtenbacher auf zwei Weisen versucht: einmal durch Destillation concentrirter Acrylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, wobei jedoch nur Ameisensäureäther entstanden war; und zweitens aus dem acrylsauren Natron ebenfalls durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure. Auf diese letztere Weise glaubt Redtenbacher den gewünschten Aether erhalten zu haben; beim Trocknen über Chlorcalcium soll er sich jedoch verändert haben, da Analyse und Siedepunkt ziemlich genau mit Essigsäureäther übereinstimmte.

Ich habe daher die Darstellung auf andere Weise versucht, nämlich aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Jodäthyl. Gut getrocknetes und möglichst fein gepulvertes acrylsaures Bleioxyd wurde mit der äquivalenten Menge Jodäthyl in einer Röhre zusammengebracht. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, daher wurde die Röhre zugeschmolzen und im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach einem Tage hatte sich etwas Jodblei gebildet, der gröfste Theil des acrylsauren Bleioxyds aber war geschmolzen und schien sich verändert zu haben. Die Röhre wurde nun mehrere Tage im Oelbad auf 120° bis 130° erhitzt, bis der ganze Inhalt eine gleichmäfsige gelbe Färbung zeigte. Dann wurde die Röhre, in der nach dem Erkalten gar kein Druck war, geöffnet, und die leicht bewegliche Flüssigkeit von dem gallertartig ausgeschiedenen Jodblei getrennt. Sie reagirte stark sauer und besafs einen eigenthümlichen, an Kresse erinnernden Geruch. Bei der Destillation ging zuerst unzersetztes Jodäthyl über, dann eine ebenfalls unter 100° siedende Flüssigkeit, die in Jodäthyl löslich war, und da es nur wenig war, von diesem nicht gut getrennt werden konnte; über ihre Zusammensetzung kann ich nichts Näheres angeben, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs es der Aether der Acrylsäure ist. Ueber 100° kamen dann saure Producte und etwas Weniges von einem in Wasser unlöslichen Oel, dessen Siedepunkt über 200° stieg.

Beim Ausziehen des in der Röhre zurückgebliebenen Jodblei's mit Wasser bekam ich eine stark saure, deutlich nach Acrylsäure riechende Lösung.

Aus diesem Versuche geht vorher, dafs acrylsaures Bleioxyd und Jodäthyl sich nicht, wie ich gehofft hatte, direct in Acrylsäureäther und Jodblei umsetzen, sondern dafs sich das acrylsaure Bleioxyd eher in freie Säure und basisches Salz zersetzt, als Jodäthyl einwirkt.

Fassen wir nun die im Obigen mitgetheilten Versuche noch einmal zusammen, so zeigt sich, dafs die Darstellung der Acrylsäure aus dem Acroleïn auf keine andere Weise gelingt, als mittelst Silberoxyd; dafs aber selbst diese Darstellungsmethode durchaus keine ergiebige ist, wegen der gleichzeitigen Bildung der Hexacrolsäure und wegen der leichten Zersetzbarkeit des acrylsauren Silberoxyds. Während also andere Aldehyde meist sehr leicht in die zugehörige Säure übergeführt werden können, bewirkt keins der gewöhnlichen Oxydationsmittel diese Umwandlung beim Acroleïn. Durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt; durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure wird es verkohlt; Quecksilberoxyd wirkt gar nicht ein, mag man es trocken oder mit Wasser befeuchtet anwenden; Chlorwasser eben so wie freies Chlor liefern ölartige chlorhaltige Producte; Salpetersäure bewirkt, unter Aufnahme von 14 Atomen Sauerstoff, Spaltung in Oxalsäure und Glycolsäure; weingeistige Kalilauge endlich bewirkt auch nicht, wie beim Bittermandelöl, eine Zerlegung in den Alkohol und die Säure, sondern verwandelt das Acroleïn in eine isomere Modification, die Hexacrolsäure.

Schliefslich erwähne ich noch einiger Versuche, die ich über das Verhalten des Acroleïns *zu sauren schwefligsauren Alkalien* angestellt habe.

Mit saurem schwefligsaurem Natron geht nach Geuther und Hübner *) das Acroleïn keine krystallisirende Verbindung ein, sondern nach dem Eindampfen der gelbrothen Lösung erhält man einen braunrothen zerfliefslichen Syrup, aus dem weder Acroleïn durch Kochen mit kohlensaurem

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV, 51.

Natron, noch schweflige Säure durch Kochen mit Schwefelsäure entwickelt werden kann. Um dieses zu bestätigen, liefs ich Acroleïn auf saures schwefligsaures Ammoniak einwirken; ich benutzte hierzu eine Lösung des Salzes, die schon längere Zeit vorher bereitet und in einem nicht besonders gut verschlossenen Gefäfs aufbewahrt war, und aus der sich grofse blätterige Krystalle abgesetzt hatten. Nachdem auf Zusatz des Acroleïns die Mischung mehrmals umgeschüttelt war, schied sich nach kurzer Zeit ein gelber Körper in dicken, wie es schien weichen Massen aus, die allmälig fester wurden. Es wurde filtrirt und die feste Substanz getrocknet; sie bildete eine hellbraune, durchaus amorphe Masse. Mit kohlensaurem Natron gekocht gab sie kein Acroleïn und mit Schwefelsäure gekocht keine schweflige Säure aus; eben so wenig entwickelte sich beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, dagegen trat beim Schmelzen mit Aetzkali ein eigenthümlicher Geruch von flüchtigen basischen Producten auf, der auch bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat entsteht.

Der Körper, der Stickstoff und Schwefel enthält, ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich, und wird weder von Basen, noch von verdünnten Säuren beim Kochen zersetzt; nur rauchende Salpetersäure löst ihn auf.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. Bereitung. 0,625 Grm. lieferten 0,4265 Grm. schwefelsauren Baryt *); 0,3115 Grm. lieferten 0,5478 Grm. Kohlensäure und 0,1875 Grm. Wasser.

*) Zur Bestimmung des Schwefels löste ich die Substanz in einem Kölbchen in überschüssiger rother rauchender Salpetersäure, neutralisirte mit Soda und brachte das Gemenge in ein Schälchen, in welchem es mit überschüssiger Soda zur Trockne gebracht und dann geglüht wurde. Diese geglühte Masse wurde in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.



II. Bereitung. 0,256 Grm. lieferten 0,193 Grm. schwefelsauren Baryt, und 0,304 Grm. gaben 0,5265 Grm. Kohlensäure und 0,194 Grm. Wasser.

Danach berechnet sich eine Formel $C^{12}H^{10}NSO^{5}$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C^{12}	72	47,4	47,9	47,2
H^{10}	10	6,6	6,6	7,0
N	14	9,2	—	—
S	16	10,5	9,4	10,3
O^{5}	40	26,3	—	—
	152	100,0.		

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn treten, wie Geuther und Hübner in der oben angeführten Abhandlung gezeigt haben, nicht wie bei dem gewöhnlichen Aldehyd einfach gleiche Aequivalente zusammen, sondern 2 Aeq. Acroleïn verbinden sich, unter Austritt von 1 HO, mit 1 Aeq. Ammoniak zu dem sogenannten Acroleïnammoniak, einem Körper von basischer Natur. Die für den aus Acroleïn durch Behandeln mit saurem schwefligsaurem Ammoniak erhaltenen Körper berechnete Formel ist auch die der schwefligsauren Verbindung dieser Base. Freilich wäre bei dieser Annahme die Unlöslichkeit in Wasser und Unzersetzbarkeit beim Kochen mit Säuren und Basen nicht zu erklären.

Um nun die beim Erhitzen dieses Körpers mit Kalkhydrat auftretenden Basen näher zu untersuchen, wollte ich von der schwefligsauren Verbindung gröfsere Mengen darstellen, und bereitete zu dem Zweck saures schwefligsaures Ammoniak. Auf Zusatz von Acroleïn konnte ich aber aus diesem frisch bereiteten Salz, trotzdem ich es in den verschiedensten Concentrationen, und zuerst ganz sauer und schliefslich durch Vermischen mit neutralem Salz fast ganz neutral anwandte, durchaus keine Abscheidung des braunen Körpers erhalten. Dampft man nun zur Trockne ein, so erhält man eine Masse,

die neben freiem schwefligsaurem Ammoniak auch organische Substanz enthält, welche letztere aber nicht von ersterem zu trennen ist, und da bei der Destillation mit Kalk neben vielem Ammoniak nur geringe Mengen organischer Basen gewonnen werden konnten, so habe ich in dieser Richtung die Versuche aufgegeben.

Dagegen läfst sich die Darstellung dieser mehrfach erwähnten Basen leichter erreichen aus dem sogenannten Acroleïnammoniak durch trockene Destillation. Das Acroleïnammoniak ist zuerst von Redtenbacher *) beobachtet und später von Geuther und Hübner **) näher untersucht worden. Von den letztgenannten Chemikern ist es gewonnen durch Behandeln des Acroleïns mit alkoholischer Ammoniaklösung; eben so leicht gelingt seine Darstellung mit wässerigem Ammoniak; nur mufs man das Acroleïn vorsichtig tropfenweise eintragen, weil bei der Vereinigung eine sehr starke Erwärmung eintritt, so dafs leicht Acroleïn verloren gehen kann. Der Geruch nach Acroleïn verschwindet sofort; man läfst Ammoniak im Ueberschufs und dampft die Lösung zur Trockne. Das Acroleïnammoniak bleibt dann als gelbliche, durchaus amorphe, dem geronnenen Eiweifs im Ansehen ähnliche Masse zurück.

In einer mit Thon beschlagenen Retorte wurde diese Masse der trockenen Destillation unterworfen, und das Destillat in einer verdünnte Salzsäure enthaltenen tubulirten Vorlage aufgefangen, aus der das etwa nicht Absorbirte in concentrirtere Salzsäure geleitet wurde. Die Zerlegung des Acroleïnammoniaks beginnt bei nicht sehr hoher Temperatur, und es destilliren neben Ammoniak eigenthümlich riechende, basische Producte über, die sich, wenn hinreichend Salz-

*) Ann. Chem. Pharm. XLVII, 122.

**) Ebendaselbst CXIV, 43.

säure vorgelegt ist, fast ganz vollständig auflösen. Durch Natronlauge wird aus dieser Lösung ein dickflüssiges braunes, auf der Salzlösung schwimmendes Oel ausgeschieden, welches aus zwei verschiedenen Körpern besteht. Von diesen ist der eine in Wasser löslich und specifisch leichter als Wasser, und siedet etwa zwischen 140° bis 150°; während der andere specifisch schwerer als Wasser, in Wasser unlöslich ist und über 200° siedet. Mit der näheren Untersuchung dieser Basen werde ich mich die nächste Zeit über beschäftigen, und hoffe, darüber, sowie über einen anderen Körper, in den sich das Acroleïn verwandelt, wenn man es mit Wasser und Schwefelsäure in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, bald Näheres mittheilen zu können.

Vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Geuther ausgeführt.

Laboratorium in Göttingen den 25. März 1862.

Blei von kupferrother Farbe.

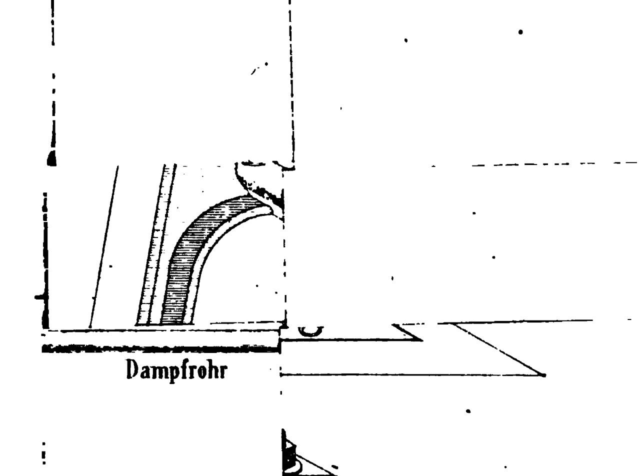
Wenn man den electrischen Strom durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd gehen läfst, so nehmen die am negativen Pol abgeschiedenen Krystallblätter von Blei nach einigen Stunden unter fortdauernder Wirkung des Stroms zuweilen vollkommen die Farbe des blanken metallischen Kupfers an, welche Veränderung sich dann auch mehr oder weniger weit auf den übrigen Bleibaum ausdehnt. Nie aber gelingt es, die Verwandlung vollständig zu erhalten, und bei Einwirkung von Strömen von der verschiedensten Stärke und Dauer, bei Anwendung der verschiedensten Bleisalze, in kalter und in heifser, in neutraler und in saurer Lösung, tritt die Erscheinung bald ein, bald bleibt sie ganz aus, so dafs sie ganz vom Zufall, das heifst von einem Umstand abhängt, der bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.

Die kupferfarbenen Blätter, möglichst von den gewöhnlichen Bleiblättern getrennt, zuerst mit Wasser und dann, zur

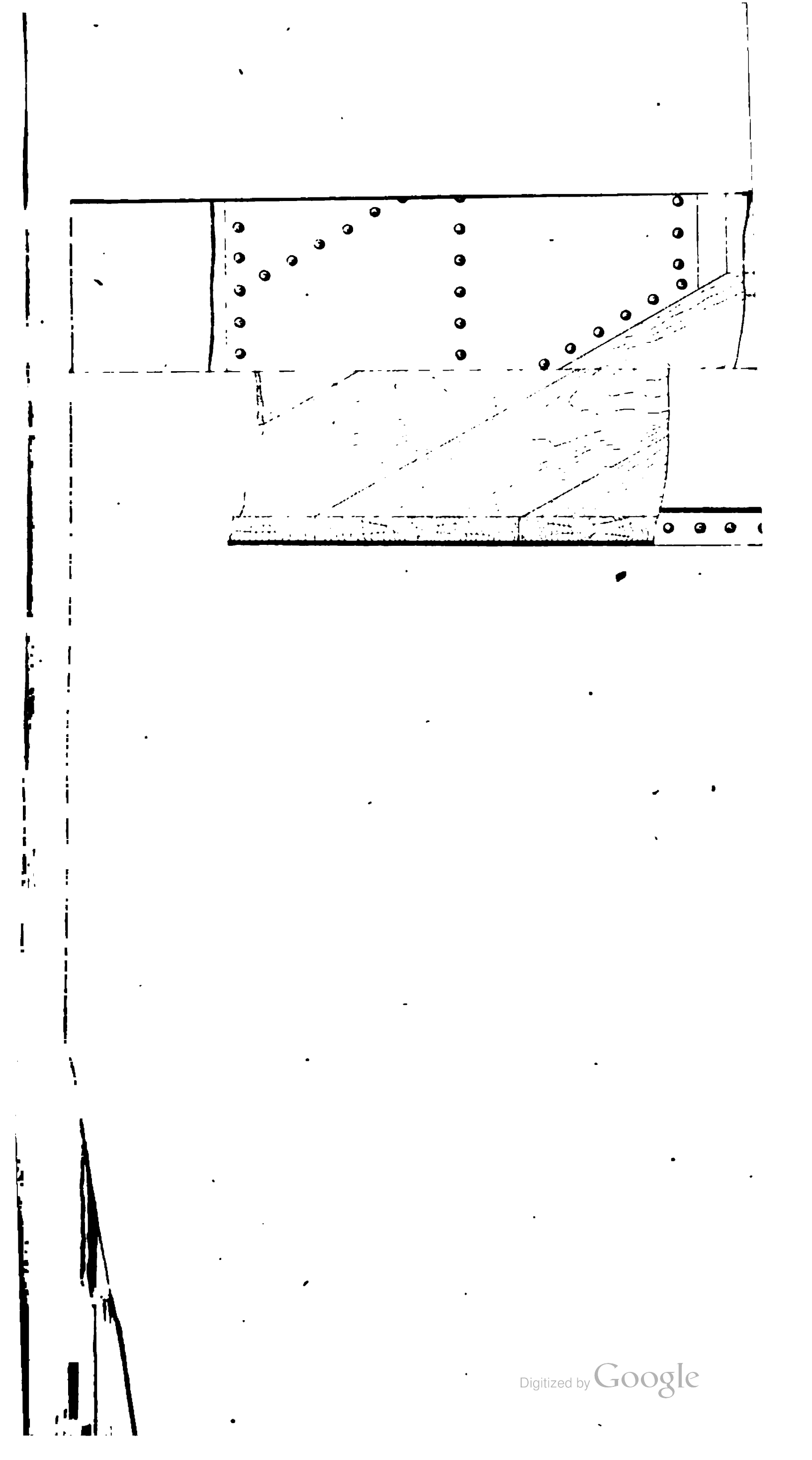
Verhütung der Oxydation, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, haben vollkommen das Ansehen von metallischem Kupfer und behalten auch an der Luft Farbe und Glanz. In verdünnter Salzsäure und Salpetersäure verändern sie sich nicht. In letzterer lösen sie sich beim Erwärmen auf, indem selbst die letzten Blättchen noch kupferroth bleiben. In Alkalien sind sie unveränderlich. Mit Wasser benetzt der Luft ausgesetzt, bilden sie rasch weifses schimmerndes Bleioxydhydrat, ohne dafs sie aber selbst nach Monaten ganz verschwinden. In ganz luftfreiem Wasserstoffgas bleiben sie noch bei ungefähr 200° unverändert, darüber aber schmelzen sie zu kleinen Kugeln von gewöhnlichem Blei. Mit Eisenchlorid übergossen, verschwindet die rothe Farbe augenblicklich und die Blättchen werden bleigrau. Dafs die Farbe nicht von zufällig anwesendem Kupfer herrührt, braucht nicht bemerkt zu werden.

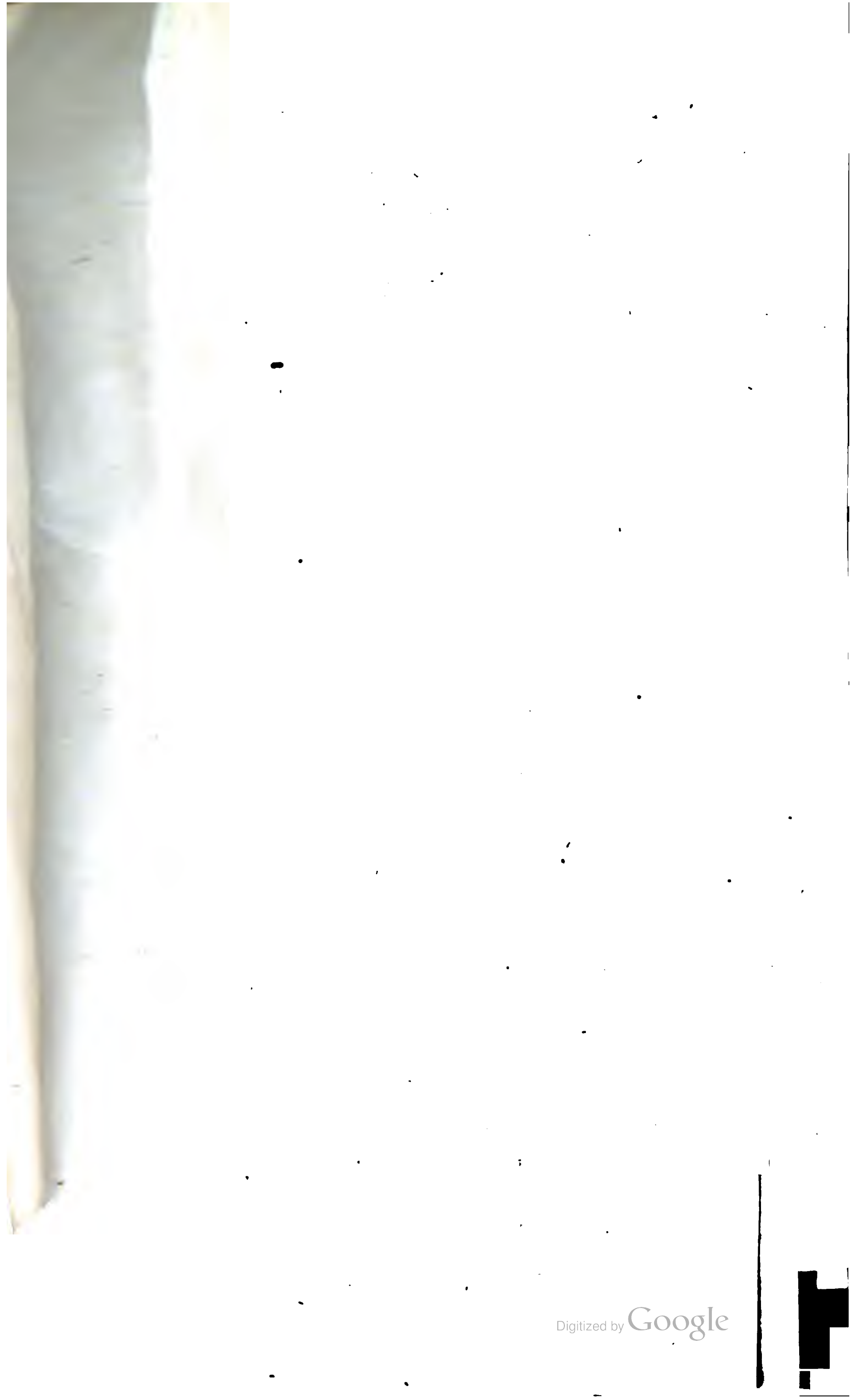
So lange es nicht gelingt, dieses rothe Blei willkürlich darzustellen, um es näher untersuchen zu können, mufs man sich bezüglich der Ursache seiner Farbe auf Vermuthungen beschränken. Das Merkwürdigste würde sein, wenn es Blei in einem allotropischen Zustand wäre. Andererseits könnte es ein Wasserstoff-Blei sein. Allem Anschein nach bildet indessen die kupferfarbene Substanz nur einen dünnen Ueberzug, der aber der Einwirkung der Salpetersäure und des Wassers bei Luftzutritt länger widersteht, als das Blei, welches er bedeckt. Diese Substanz, in dünnen Häutchen von dem Blei bei der Auflösung in der Säure abgelöst, erscheint aber selbst unter dem Mikroscop vollkommen undurchsichtig, so dafs die Annahme, die Farbe könne von einer sehr dünnen Lage eines farbigen durchsichtigen Körpers herrühren, durch den die glänzenden Bleiflächen durchscheinen und dadurch das kupferrothe Ansehen bekommen, unstatthaft ist. Bleisuperoxyd könnte der Ueberzug schon darum nicht sein, weil er sich am negativen Pol bildet. *W.*

Ausgegeben am 16. August 1862.



g. v. F. Seidel.





ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

II. Supplementbandes zweites Heft.

Ueber die Beziehung zwischen Temperatur und Spannkraft der Dämpfe;

von *H. Buff.*

Wenn ein Luftvolum V, unter dem Drucke p gemessen, plötzlich zusammengedrückt wird, so erhöht sich seine Temperatur während des Uebergangs zu dem Umfange V' stufenweise bis zu τ^0 über die herrschende Temperatur t^0.

Angenommen, diese verdichtete Luft habe sich dann ohne Aenderung des Volums wieder bis zur anfänglichen Temperatur t^0 abgekühlt, so wird sie die Spannung $p' = \frac{V.p}{V'}$ besitzen. Es sei P die Spannung des Volums V' bei der Temperatur $t + \tau$, so ist

$$P : \frac{V}{V'} p = 273 + t + \tau : 273 + t,$$

daher

$$\frac{V}{V'} = \frac{P}{p} \cdot \frac{273 + t}{273 + t + \tau} \qquad (1).$$

Während der Verdichtung des veränderlichen Volums V' um $\frac{V'}{273 + t + \tau}$ sei eine Wärmemenge frei geworden, welche den Bruch α von derjenigen Wärmemenge beträgt, die das Volum V' bedarf, um ohne Aenderung seines Raum-

inhaltes seine Temperatur um 1° C. zu erhöhen; so kann man setzen:

$$\frac{V'}{273+t+\tau} : a = -dV' : d\tau,$$

woraus folgt, indem man bedenkt, dafs für den Werth von $V' = V$ die Temperaturerhöhung $\tau =$ Null wird:

$$a \log \frac{V}{V'} = \log \frac{273+t+\tau}{273+t}$$

oder auch

$$\frac{V}{V'} = 10^{\frac{1}{a} \log \frac{273+t+\tau}{273+t}}. \qquad (2)$$

Aus der Verbindung der Gleichungen (1) und (2) folgt

$$a = \frac{\log \frac{273+t+\tau}{273+t}}{\log \left(\frac{P}{p} \cdot \frac{273+t}{273+t+\tau}\right)}; \qquad (3)$$

und

$$P = p \cdot \frac{273+t+\tau}{273+t} 10^{\frac{1}{a} \log \frac{273+t+\tau}{273+t}}. \qquad (4)$$

Wenn der Unterschied $V' - V$ eine Erweiterung des anfänglichen Luftvolums bedeutet, so ist τ negativ, und ebenso mufs der Bruch a, die Abkühlung für $\frac{V'}{273+t+\tau}$ Volumserweiterung negativ gefunden werden; im Uebrigen gelangt man zu denselben Ausdrücken wie vorher.

Der Werth von a ist, wie man weifs, für die Luft constant, d. h. unabhängig von der Temperatur und vom Verdichtungsgrade. Dasselbe wird aus Gründen der Wahrscheinlichkeit für alle vollkommen gasförmigen Körper angenommen.

In wie weit auch unbeständige Gase diesem Gesetze gehorchen, darüber läfst sich entscheiden, sobald Messungen über die Aenderungen vorliegen, welche solche Gase bei verschiedenen Graden der Verdichtung (und ohne den Gaszustand zu verlassen) in ihrer Temperatur und Spannung erfahren.

Nun kennt man von den Dämpfen im Maximum der Spannkraft, insbesondere den Wasserdämpfen, die ihren Spannkräften entsprechenden Temperaturen, innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Verdichtung, mit grofser Genauigkeit. Die Frage, ob α, z. B. bei den Wasserdämpfen, eine beständige oder eine veränderliche Gröfse sei, mufs man daher mit Hülfe der Formel (3) durch Rechnung entscheiden können. Allerdings mufs dabei die wahrscheinlich nicht in aller Strenge, aber doch gewifs ziemlich nahe richtige Voraussetzung gemacht werden, dafs der Ausdehnungscoëfficient des Dampfes mit dem der Luft übereinstimme.

Diefs vorausgesetzt, kann man fragen: wenn gesättigter Wasserdampf bei t^0 und unter p^{mm} Druck genommen, bei $(t^0 + \tau^0)$ unter P^{mm} Druck wieder ein Spannungsmaximum erreicht, wie grofs ist zwischen diesen Temperaturgrenzen der mittlere Werth von α, oder wie grofs ist diejenige Wärmemenge in Bruchtheilen eines Temperaturgrades ausgedrückt, welche für $\frac{1}{273 + t + \tau}$ Ausdehnung oder Verdichtung eines veränderlichen Dampfvolums V', das bei t^0 und unter dem Drucke p den Raum V einnimmt, gebunden oder frei werden mufs.

Wäre α hier, ähnlich wie bei den Gasen, eine constante Zahl, so würde man, von einer gegebenen Spannung p und Temperatur t ausgehend, mittelst der Formel (3)

$$\alpha = \frac{\log(273 + t + \tau) - \log(273 + t)}{\log P(273 + t) - \log p\,(273 + t + \tau)}$$

durch Einsetzen verschiedener Werthe von P und τ immer denselben Werth von α finden müssen. So ist es jedoch nicht, sondern es zeigt sich bei zunehmender Temperatur ein merkliches, wenn auch sehr langsames Anwachsen der Werthe von α.

Um für die Bestimmung dieser Zahlen einen allgemeinen Ausdruck in möglichst grofser Ausdehnung zu gewinnen, benutzte ich fünf aus der Beobachtung direct hervorgegangene Angaben, welche Regnault in seinem Werke : *Relation des Expériences ect.*, *Première Partie*, p. 608, als Grundlagen zur Berechnung einer allgemeinen Formel, zur Bestimmung der Spannkräfte gesättigter Dämpfe, besonders hervorgehoben hat. Es sind die folgenden :

Temperaturen in Graden C. des Luftthermometers	Spannkräfte in MM. Quecksilber
− 20°	0,91
+ 40	54,91
100	760,00
160	4647,00
220	17390,00.

Unter diesen Spannkräften ist die von 760mm für 100° C. die am genauesten bestimmte. Ich setzte daher in der obigen Gleichung jedesmal

$$t = 100; \ p = 760,$$

dann beispielsweise : $t + \tau = -20$ und entsprechend $P = 0{,}91$ u. s. w.

Die so gefundenen Werthe von α lassen sich sehr genau durch die Formel

$$(5) \qquad \alpha = 0{,}06479 + 0{,}0001722\ T - 0{,}0000001\ T^2$$

wiedergeben, in welcher T' für $t + \tau$ gesetzt worden ist.

Der Werth α aus dieser Gleichung für eine beliebige Temperatur T berechnet, bedeutet einen Mittelwerth zwischen T' und 100°.

Es ist ersichtlich, dafs die Wärme, welche der Wasserdampf bei der Verdichtung, immer um einen gleichen sehr kleinen Bruchtheil seines Volums bei 100° MM. freiläfst, zwar mit der Temperatur zunimmt, aber in etwas kleinerem Verhältnisse als die letztere.

Wenn man derselben Gleichung (3), welche vorher zur Bestimmung von α dient, durch Umsetzung die folgende Gestalt giebt :

$$(4)\quad \log P = \log \frac{760}{373} + \log(273 + T) + \frac{\log(273+T) - \log 373}{\alpha}$$

so kann sie benutzt werden, um mit Hülfe der nunmehr bekannten Werthe von α die Spannkräfte gesättigter Dämpfe zu berechnen.

Diese Formel unterscheidet sich vor allen anderen zu demselben Zweck bisher angewendeten dadurch, dafs sie rein aus der Theorie hervorgegangen ist, und dafs die einzige darin vorkommende, aus den Versuchen selbst abzuleitende Zahl α, für sich eine bestimmte wissenschaftliche Bedeutung hat.

Den Grad der Schärfe, mit welchem sie die beobachteten Zahlen wiedergiebt, erkennt man aus der Vergleichung mit einigen Angaben, welche in zufälliger Auswahl aus dem schon erwähnten Werke Regnault's, mit Anführung der Seitenzahl entlehnt und in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Seitenzahl im Werke	Temperatur des Luftthermometers		Spannkraft		Unterschied
	T^0 C.	α	berechnet	beobachtet	
599	— 32	0,05918	0,25	0,32	— 0,07
509	— 30,89	0,05936	0,34	0,32	+ 0,02
	— 23,00	0,06078	0,70	0,66	+ 0,04
599	— 16,00	0,06201	1,29	1,29	0,00
509	— 10,30	0,06301	2,01	1,99	+ 0,02
	— 5,47	0,06385	2,99	2,95	+ 0,04
508	— 2,43	0,06436	3,76	3,81	— 0,05
	0	0,06478	4,50	4,50 bis 4,69	
504	+ 20,16	0,06821	17,48	17,64	— 0,16
606	40,00	0,07152	54,90	54,91	— 0,01
526	89,83	0,07945	522,00	522,02	— 0,02
	92,20	0,07982	571,00	569,83	+ 1,17
568	116,30	0,08346	1324,21	1324,62	— 0,41
	116,36	0,08347	1326,77	1326,67	+ 0,10
	151,37	0,08856	3711,88	3708,96	+ 2,92
	151,38	0,08856	3712,95	3711,19	+ 1,76
	160,28	0,08982	4679,60	4677,43	+ 2,17
	160,28			4679,04	+ 0,54
570	201,91	0,09548	12145,10	12147,94	— 2,84
	201,92	0,09548	12148,07	12155,63	— 7,56
572	230,50	0,099172	21129,65	21127,00	+ 2,66
	230,52	0,099175	21136,89	21136,72	+ 0,17
	230,54	0,099177	21144,37	21139,30	+ 5,07
	230,56	0,099180	21152,03	21144,02	+ 8,01

Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Spannkräften gehen, wie man sieht, bald im positiven, bald im negativen Sinne, und übersteigen nirgends die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Zwischen 90 bis 100° macht ein Irrthum von $^1/_{10}$ Grad in dem Maſse der Temperatur, mehr als 2 Millimeter in der Spannkraft, und bei Temperaturen über 150° entspricht ein Temperaturunterschied von nur $^1/_{20}$ Grad, Unterschieden in der Spannkraft von 6 bis 18 Millimetern.

Nachdem auf diese Weise dargethan war, daſs die Formel sich den directen Ergebnissen der Erfahrung, innerhalb des ganzen Umfangs bis jetzt ausgeführter Messungen, mit sehr groſser Genauigkeit anschlieſst, habe ich die folgende Tafel entworfen, welche die den Temperaturen zwischen — 30° bis zu + 230° C. des Luftthermometers correspondirenden Spannkräfte nebst den zugehörigen Werthen von α von 10 zu 10° enthält. Die Differenzen dieser Werthe nehmen so langsam ab, daſs das einer beliebigen Temperatur entsprechende α aus den auf 1 Temperaturgrad sich beziehenden Proportionaltheilen derjenigen Zahlen, zwischen welchen es liegen muſs, mit hinlänglicher Genauigkeit abgeleitet werden kann. Die Berechnung der entsprechenden Spannkraft P mittelst der Formel:

$$\log P = 0{,}3091048 + \log(273 + T) + \frac{\log(273 + T) - 2{,}5717088}{\alpha}$$

wird dadurch sehr erleichtert.

Die unter R in der Tafel aufgeführten Zahlen sind aus dem Werke Regnault's (S. 608) hierher übertragen. Es sind die durch graphische Construction erhaltenen Mittelwerthe seiner Beobachtungen.

Eben so gut ist die Uebereinstimmung mit den in der letzten Spalte enthaltenen von Magnus für die Spannkraft des Wasserdampfs zwischen — 20° bis + 110° gegebenen Zahlenwerthe.

Spannkraft des gesättigten Wasserdampfs, in MM. Quecksilber, für die Temperaturen zwischen — 30° bis + 230° C. des Luftthermometers.

T^0	a	pp	P	R	M
— 30	0,05953	17,8	0,37	0,39	—
— 20	0,06131	17,5	0,92	0,91	0,92
— 10	0,06306	17,3	2,10	2,08	2,11
0	0,06479	17,1	4,50	4,60	4,53
+ 10	0,06650	16,9	9,06	9,16	9,13
20	0,06819	16,8	17,31	17,39	17,39
30	0,06987	16,5	31,51	31,55	31,60
40	0,07152	16,3	54,91	54,91	54,97
50	0,07315	16,1	91,94	91,98	91,97
60	0,07476	15,9	148,77	148,79	148,58
70	0,07635	15,8	233,03	233,09	232,61
80	0,07793	15,5	354,54	354,64	353,93
90	0,07948	15,3	525,46	525,45	524,78
100	0,08101	15,1	760,00	760,00	760,00
110	0,08252	14,9	1075,10	1073,70	1077,26
120	0,08401	14,8	1491,07	1489,00	—
130	0,08549	14,5	2029,18	2029,00	—
140	0,08694	14,3	2716,05	2718,00	—
150	0,08837	14,1	3578,15	3572,00	—
160	0,08978	13,9	4646,30	4647,00	—
170	0,09117	13,8	5953,40	5960,00	—
180	0,09255	13,5	7534,72	7545,00	—
190	0,09390	13,3	9429,20	9428,00	—
200	0,09523	13,1	11672,30	11660,00	—
210	0,09654	12,9	14309,90	14308,00	—
220	0,09783	12,8	17886,00	17390,00	—
230	0,09911		20937,40	20915,00	—

Wenn man der allgemeinen Formel (4)

$$\log P = \log p + \log \frac{273 + T}{273 + t} + \frac{1}{a} \log \frac{273 + T}{273 + t}$$

die folgende Gestalt giebt:

$$(6) \qquad \log P = \log p + \frac{1 + a}{a} \log \frac{273 + T}{273 + t}, \text{ oder}$$

$$(7) \qquad P = p\, 10^{\frac{1 + a}{a} \log \frac{273 + T}{273 + t}};$$

oder endlich als erste Annäherung:

$$(8) \qquad P = p\, 10^{\frac{1 + a}{a} \cdot \frac{0,4343\, \tau}{273 + t}},$$

so gewinnt dieselbe eine grofse Aehnlichkeit mit der empirischen Formel $e^{mm}\ 4{,}525 \,.\, 10^{\frac{7{,}4475\,.\,t}{234{,}69+t}}$, welche **Magnus** *) seinen Berechnungen zu Grunde gelegt hat, so wie mit den theilweise theoretischen Formeln von **Roche** **), v. **Wrede** ***), **Holzmann** †), welche sämmtlich die Gestalt $e = a \,.\, \alpha^{\frac{t}{m+nt}}$ haben.

Eine wesentliche Eigenthümlichkeit der Formel (8) ist jedoch durch die gesonderte Einführung des Coëfficienten a begründet, dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur den früheren Autoren nicht bekannt war.

Die Formel $P = p\, 10^{\frac{1+a}{a} \log \frac{273+T}{273+t}}$ läfst sich für den Gebrauch bequemer einrichten, wenn man Zähler und Nenner des Ausdrucks $\frac{1+a}{a}$ zu einem Coëfficienten a vereinigt. Man hat dann :

$$\log P^{mm} = \log p + a \log \frac{273+T}{273+t};$$

oder auch wenn die Spannkraft in Atmosphärendruck bestimmt werden soll, also $p = 760^{mm}$ gesetzt wird :

$$(9) \qquad \log \frac{P}{p} = \log n = a \log \frac{273+T}{373}.$$

Die folgende Tabelle giebt die Werthe von a zwischen -30 bis $+230^0$ C. von 5 zu 5^0, für den Fall, dafs $p = 760$ und $t = 100$ gesetzt, T aber von 0^0 an gezählt wird.

*) Pogg. Ann. LXI, 225.

** Annales de chim. et de phys. Janv. 1830.

***) Pogg. Ann. LIII, 225.

†) Pogg. Ann. Ergänzungsband II, 183.

T^0	a	pp	T^0	a	pp
— 30	17,7983	495	100	13,3442	230
— 25	17,5508	481	105	13,2294	222
— 20	17,3105	462	110	13,1182	218
— 15	17,0797	444	115	13,0091	212
— 10	16,8580	432	120	12,9033	208
— 5	16,6421	415	125	12,7994	204
0	16,4345	404	130	12,6972	198
+ 5	16,2323	389	135	12,5982	192
10	16,0376	379	140	12,5022	189
15	15,8478	366	145	12,4077	186
20	15,6649	357	150	12,3150	178
25	15,4864	348	155	12,2259	175
30	15,3123	333	160	12,1383	172
35	15,1457	327	165	12,0521	167
40	14,9821	317	170	11,9685	165
45	14,8236	306	175	11,8861	162
50	14,6705	299	180	11,8050	158
55	14,5208	290	185	11,7260	154
60	14,3761	283	190	11,6492	151
65	14,2345	274	195	11,5739	147
70	14,0975	268	200	11,5005	144
75	13,9634	263	205	11,4285	141
80	13,8317	254	210	11,3580	138
85	13,7048	246	215	11,2891	135
90	13,5818	242	220	11,2218	133
95	13,4610	234	225	11,1554	131
100	13,3442		230	11,0898	

Die Zahlen der dritten Spalte *pp* sind die auf einzelne Thermometergrade sich beziehenden Proportionaltheile. Es sei z. B. die Spannkraft für $6^0,74$ zu berechnen, so sucht man die zwischen 5 und 10^0 liegende Proportionalzahl 389 und multiplicirt dieselbe mit 1,74, dem Ueberschusse von $6^0,74$ über 5^0. Das Product 677 von 16,2323 abgezogen, giebt den gesuchten Werth von $a = 16,1646$. Die entsprechende Spannung findet man dann $= 7,26^{mm}$. Regnault hatte 7,25 beobachtet, und mittelst der von ihm adoptirten Formel 7,36 berechnet.

Die Werthe *a* können durch eine Gleichung von der Gestalt

$$a = A + B \log n + C (\log n)^2, \qquad (10)$$

in welcher n die Spannkraft in Atmosphären ausdrückt, als Functionen des Dampfdruckes dargestellt werden.

Setzt man

$$A = 13{,}3442;$$
$$B = -\ 1{,}493037;\ \log B = 0{,}1740705;$$
$$C = -\ 0{,}0513;\ \log C = 0{,}7101174 - 2,$$

so lassen sich die Werthe von a zwischen 100° bis 230° mit grofser Genauigkeit wiedergeben. Man gewinnt hierdurch ein ziemlich einfaches Rechnungsverfahren, um die einer beliebigen Dampfspannung entsprechende Temperatur zu bestimmen, wozu die Formel (**9**), eben wegen des veränderlichen Werthes a, unmittelbar nicht geeignet ist. Aber auch ohne Beihülfe der Formel (**9**), läfst sich schon mittelst der in der Tabelle gegebenen Werthe von a, die Temperatur aus der Spannkraft ableiten.

Man findet z. B. für $n = 1{,}5$ Atmosphären aus Gleichung (**10**) den Werth $a = 13{,}0797$. Die nächst höhere Zahl in der Tabelle, 13,1182, entspricht einer Temperatur von 110°. Die zugehörige Proportionalzahl, d. h. die Abnahme von a für 1° C. beträgt 218; der Unterschied

$$13{,}1182 - 13{,}0797 = 0{,}0385.$$

Es verhält sich daher

$$218 : 385 = t^0 : 1^0{,}76.$$

Die gesuchte Temperatur ist = 111°,76, d. h. 1°,76 höher als 110°.

Die Angaben über die Gröfse der Dampfspannungen, welche Dulong und Arago aus ihren im Jahre 1828 angestellten Beobachtungen abgeleitet haben *), beziehen sich auf Atmosphärenpressungen. In den von Regnault gegebenen Tabellen ist die Spannkraft in MM. Quecksilber ausgedrückt.

*) Pogg. Ann. XVIII, 437.



Man entbehrt hierdurch einer deutlichen Anschauung hinsichtlich des Grades der Uebereinstimmung zwischen den älteren und neueren Messungen. Die folgende Tabelle, in welcher einige nach den Beobachtungen Regnault's berechnete Zahlen neben die correspondirenden von Dulong und Arago gestellt sind, schien mir daher der Mittheilung werth zu sein.

Druck in Atmosphären von 0,76mm Quecksilber	*a*	T° C. R.	T° C. D.u.A.	T° C. E.
1	13,3442	100	100	100
2	12,8901	120,63	121,4	120,69
3	12,6202	133,93	135,1	134,18
4	12,4267	144,02	145,4	144,40
5	12,2755	152,25	153,1	152,76
6	12,1513	159.26	160,2	159,88
7	12,0458	165,39	166,5	166,10
8	11,9540	170,87	172,1	171,66
9	11,8728	175,83	177,1	176,68
10	11,7999	180,37	181,6	181,27
15	11,5173	198,87	200,5	199,90
20	11,3149	213,06	214,7	214,08
25	11,1568	224,75	226,3	225,65
30	11,0269	234,77	236,2	235,50.

Die mit E. überschriebene Spalte dieser Tabelle ist Auszugsweise aus Dove's Repertorium der Physik *) entlehnt. Diese Zahlen wurden nach einer empirischen Formel berechnet, welche Egen **) entwickelt, und welche er für Temperaturen über 100° die Original-Beobachtungen von Dulong und Arago zu Grunde gelegt hat. Sie entspricht den unmittelbaren Beobachtungsresultaten der genannten französischen Academiker besser als die Formel, welche sie

*) Bd. I, S. 47.

**) Pogg. Ann. XXVII, 9.

selbst benutzt haben, und darf daher als der beste allgemeine Ausdruck ihrer Versuche betrachtet werden.

Dulong und Arago haben, wie man sieht, durchgängig etwas höhere Temperaturen gefunden als Regnault, und dieser Unterschied geht, stetig aber sehr langsam ansteigend, bei den gröfseren Spannkräften selbst bis zu 1° C. Er erscheint jedoch als bald viel weniger bedeutend, wenn man Rücksicht darauf nimmt, dafs die Angaben nach Regnault sich auf das Luftthermometer, die von Dulong und Arago dagegen sich auf das Quecksilberthermometer beziehen; und zwar die mit D. u. A. überschriebene Reihe auf ein Thermometer, dessen Gefäfs in die siedende Flüssigkeit tauchte, während die mit E. überschriebene Reihe sich auf ein Thermometer bezieht, das nur von den Dämpfen umspült war.

Es ist hiernach selbstverständlich, dafs die Zahlen in beiden Reihen etwas gröfser werden mufsten, als die correspondirenden auf das Luftthermometer bezogenen Angaben, und zwar ungefähr in dem Verhältnisse, als sie wirklich gefunden worden sind. Regnault hat bei seinen sehr zahlreichen Versuchen über die Spannkraft des Wasserdampfs bei hohen Temperaturen die Vorsicht gebraucht, neben dem Luftthermometer stets auch das Quecksilberthermometer zu benutzen. Unter seinen Aufzeichnungen finden sich einige, welche mit nahe zusammentreffenden Temperaturbeobachtungen, die aus den Originalaufzeichnungen von Dulong und Arago entlehnt sind, eine gute Vergleichung zulassen. Hier folgen sie.

D. u. A.		R.		
T^0	p^{mm}	T^0	p^{mm}	mm
149,6	3475,9	149,46	3479,31	9,5
168,4	5605,4	168,01	5554,83	14,0
169,5	5773,7	169,36	5757,34	14,2
180,7	7500,1	180,50	7459,12	17,5
193,7	9998,9	193,88	10001,64	21,8
		193,79	9979,79	
209,1	13769,0	209,61	18789,33	28,2
218,4	16381,4	218,67	16364,59	82,2
220,6	17182,6	220,21	16886,00	33,2.

Die Zahlen der letzten Spalte bezeichnen den Einflufs von 0°,1 Aenderung der Temperatur auf die Höhe der drückenden Säule. Man sieht, dafs die Verschiedenheiten in diesen Zahlenreihen die Grenze der bei Quecksilberthermometern unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht überschreiten. Die Bestimmungen Regnault's, wenn sie auch schon durch ihre grofse Anzahl sich wechselseitig controliren und bestätigen, erlangen doch durch diese fast überraschende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen der älteren Academiker nur einen um so gröfseren Werth.

Wenn man berechtigt wäre, die Gleichung

$$\alpha = 0{,}06479 + 0{,}0001722\ T - 0{,}0000001\ T^2$$

über die Grenze der Versuche hinaus, aus welchen sie abgeleitet ist, anzuwenden, so würde sich ergeben, dafs α ein Maximum hat, welches bei 861° liegt und dem Werthe $\alpha = 0{,}13892$ entspricht. Dieses Maximum ist jedoch durchaus nicht wahrscheinlich. Bei Wassergas im vollkommenen Gaszustande beträgt die Temperaturerhöhung für $\frac{1}{273+t}$ Verdichtung eines bei t^0 gemessenen Volums 0,277° (diese Ann. CXV, 312), und es ist zu vermuthen, dafs α sich diesem Grenzwerthe bei steigender Temperatur in dem Mafse nähert, als der Einflufs der Cohäsion zurücktritt. Hätte man Beobachtungen über die Spannkraft des Wasserdampfs auch für Temperaturen weit über 230° hinaus, so würde in der obigen Gleichung wahrscheinlich noch ein vierter, positiver Theilsatz auftreten, in welchem T in der dritten Potenz enthalten wäre.

Die für α berechneten Zahlen sind Mittelwerthe zwischen 100° und beliebigen Temperaturen T über oder unter 100°.

Sollte statt dem Siedepunkte des Wassers der Schmelzpunkt des Eises als Ausgangspunkt der Vergleichung genommen werden, so würde in der Formel:

$$\log \alpha = \frac{\log(273+T)\log(273+t)}{\log(273+t)P - \log(273+T)p}$$

$t = 0^0$ und $p = 4{,}5^{mm}$ gesetzt werden müssen. Die so gefundenen Ausdrücke lassen sich zwischen 0 bis 100° durch die Gleichung:

$$a' = 0{,}05279 + 0{,}000131\ T - 0{,}00000011\ T^2$$

wiedergeben.

Wenn man in derselben den mit der zweiten Potenz von T behafteten Theilsatz, als innerhalb der angedeuteten Grenzen von geringer Bedeutung vernachlässigt, so drückt sie aus, dafs gesättigter Wasserdampf von 0° in solchen von höherer Temperatur durch Compression nicht verwandelt werden kann, ohne dafs man Wärme im Verhältnisse von 0,000131 T zu 0,05279 oder von 0,248 T zu 100 von Aufsen zuführt. Um z. B. gesättigten Wasserdampf von 100° zu erzeugen, würden neben 100 Theilen freigewordener Verdichtungswärme noch 24,8 Wärmetheile von Aufsen zutreten müssen.

Diese Veränderlichkeit in der Gröfse seines Wärmegehaltes bei verschiedenen Temperaturen erklärt, warum die Beziehungen zwischen Temperatur und Spannkraft des Wasserdampfs bei verschiedenen Graden der Verdichtung sich nicht ebenso einfach darstellen lassen, wie die ähnlichen Beziehungen beständiger Gase.

Die grofse Genauigkeit, mit welcher die Spannkraft des Wasserdampfs innerhalb eines weiten Umfangs der Temperaturen experimentell bestimmt ist, erlaubte, die Brauchbarkeit der Formel $P = p \cdot 10^{\frac{1+a}{a} \log \frac{273+T}{273+t}}$ einer strengen Prüfung zu unterwerfen. Ihre Anwendbarkeit beschränkt sich jedoch nicht auf diesen Fall. Denn die theoretischen Gründe, welche dazu führten, die Spannkraft der Wasserdämpfe mit dieser Formel zu berechnen, gelten wohl mit gleichem Rechte auch für die Dämpfe anderer Flüssigkeiten. Untersucht habe ich in dieser Beziehung nur die gesättigten

Dämpfe des Alkohols, des Aethers, der schwefligen Säure und des Ammoniaks.

Als Grundlagen zur Bestimmung der Werthe von α dienten mir die von Regnault in den Compt. rend. L, 1663 mitgetheilten und von dort in Pogg. Ann. CXI, 407 übergegangenen Tabellen.

Die Spannkraft des gesättigten Alkokoldampfes ist in diesen Tabellen zwischen -20^0 bis $+155^0$ von 5 zu 5^0 gegeben. Nach diesen Zahlen wurde als Mittelwerth berechnet:

$$a = 0{,}0843 + 0{,}00019\,\tau + 0{,}00000032\,\tau^2,$$

wenn man die Temperatur (τ) von 100^0 C. an zählt, oder

$$a = 0{,}0685 + 0{,}000126\,T + 0{,}00000032\,T,$$

wenn die Temperatur von 0^0 an gezählt wird. Für 100^0 ist $P = 1694{,}92^{mm}$ angenommen; daher für andere Spannkräfte:

$$P^{mm} = 1694{,}92\,.\,10^{\frac{1+a}{a}\,.\,\log\frac{273+T}{373}}.$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welcher die unter R befindliche Zahlenreihe die von Regnault nach seinen Versuchen berechneten Spannkräfte bezeichnet.

T	a	pp	P	R	dd
− 20	0,06611	11,6	3,24	3,34	− 0,10
− 10	0,06727	12,3	6,63	6,58	+ 0,05
0	0,06850	12,9	13,02	12,83	+ 0,19
+ 10	0,06979	13,6	24,60	24,30	+ 0,30
20	0,07115	14,2	44,75	44,48	+ 0,27
30	0,07257	14,8	78,61	78,49	+ 0,12
40	0,07405	15,5	133,12	133,64	− 0,52
50	0,07560	16,1	218,82	219,88	− 1,06
60	0,07721	16,8	348,38	350,26	− 1,88
70	0,07889	17,4	538,73	541,21	− 2,48
80	0,08068	18,0	809,66	812,76	− 3,10
90	0,08243	18,7	1187,13	1188,43	− 1,30
100	0,08430	19,3	1694,92	1694,92	0,00
110	0,08628	20,0	2366,95	2361,63	+ 5,32
120	0,08828	20,6	3227,60	3219,68	+ 7,92
130	0,09029	21,2	4314,10	4301,04	+12,96
140	0,09241	21,9	5651,10	5634,00	+14,10
150	0,09460		7265,40	7258,73	+ 6,67
155	0,09572		8163,60	8185,02	− 1,42

Die Unterschiede sind so gering, als sich nur irgend erwarten läfst, und jedenfalls nicht bedeutender als die zwischen diesen neueren und den älteren (Pogg. Ann. XLIII, 540) von Regnault aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Zahlen. Die Differenz von 0,1° in der Temperatur bedeutet eine Schwankung der Spannkraft des Alkoholdampfs, bei Temperaturen zwischen 10 bis 20° von $0,2^{mm}$, zwischen 70 bis 80° von 3^{mm} und bei Temperaturen um 140° sogar von 15^{mm}. Die Unterschiede beider Reihen von Zahlen gehen also, ein Paar Fälle ausgenommen, nicht über die Bedeutung von 0,1° der Temperaturbeobachtung hinaus. Eine noch gröfsere Uebereinstimmung hätte erzielt werden können, wenn ich nicht angenommen hätte, einmal, dafs die Spannkraft für 100° eine der am genauesten bestimmten sei, dann, dafs der Siedepunkt des Alkohols etwas höher liegen müsse, als er sich aus Regnault's Zahlen ergiebt. Aus den letzteren abgeleitet liegt er nämlich noch unter 78°,3, während die zuverlässigsten directen Bestimmungen 78°,4 gegeben haben.

Die obenstehenden Formeln führten zu folgenden Zahlen:

T^0	p^{mm}
78,4	759,968
78,401	760,000
78,5	763,019.

Aus den für die Spannkräfte der Aetherdämpfe gegebenen Zahlen fand ich den folgenden einfachen Ausdruck für α:

$$\alpha = 0{,}09248 + 0{,}000215\ T;$$

wo T wieder von 0° an zählt, und die der Temperatur von 35° correspondirende Spannkraft zu $763{,}27^{mm}$ angenommen wurde. Die hiernach berechneten Spannkräfte geben, wie man aus der folgenden Tabelle ersieht, bei niederen Temperaturen eine sehr gute Uebereinstimmung. Bei den höheren Temperaturen zeigen sich zwar etwas gröfsere Unterschiede, aber sie gehen, mit Ausnahme eines einzigen Falles, kaum

über die Bedeutung von 0,1 Temperaturgrad hinaus. In welcher Weise die Differenz, die sich bei 120° herausstellte, welche einem Beobachtungsfehler von 0°,3 entspricht, eine andere Berechnung des Werthes α nöthig machen dürfte, wird sich erst nach einer Vergleichung mit den Originalbeobachtungen mit Sicherheit beurtheilen lassen. Eine Vergleichung der neueren, mit der älteren, von Regnault mitgetheilten Tabelle, berechtigt nur zu dem Schlusse, dafs bei den Versuchen Schwierigkeiten zu überwinden waren, welche nicht gestatteten, die höheren Spannkräfte des Aetherdampfes mit gleicher Sicherheit wie die bei niederen Temperaturen zu messen.

In der folgenden Tabelle sind die unter R' stehenden Spannkräfte der älteren, die unter R'' der neueren, von Regnault gegebenen Reihe entnommen.

T	a	P	R'	R''
— 20	0,08813	67,27	67,49	69,2
— 10	0,09028	113,33	113,35	113,2
0	0,09243	183,43	183,34	182,3
+ 10	0,09458	286,56	286,40	286,5
20	0,09673	433,38	433,26	434,8
30	0,09888	636,30	636,33	637,0
40	0,10103	909,62	909,59	913,6
50	0,10318	1269,03	1271,12	1268,0
60	0,10533	1731,17	1728,52	1730,3
70	0,10748	2313,84	2307,81	2309,5
80	0,10963	3034,79	3024,41	2947,2
90	0,11178	3912,06	3898,05	3899,0
100	0,11393	4963,13	4950,81	4920,4
110	0,11608	6204,54	6208,37	6249,0
120	0,11823	7652,65	7702,20	—

Die Rechnung gab für 34°,8 die Spannkraft 757,831^{mm}, für 34°,9 die Spannkraft 760,547^{mm}. Der Siedepunkt des Aethers liegt hiernach bei 34°,88 C.

Die Spannkraft der liqueficirten schwefligen Säure hat Regnault zwischen — 25° C. bis + 65° bestimmt. Ich setzte nach seiner Tabelle die Spannkraft bei 0° = 1165,06 und berechnete hiernach :

$$a = 0,099180 + 0,000267\, T - 0,00000034\, T^2.$$

$$P = 0,63019 + \log (273 + T) + \frac{\log (273 + T) - 2,43616}{a}.$$

T	a	pp	P	R	dd
— 25	0,09229	28,2	373,85	373,79	+ 0,06
— 20	0,09370	27,8	479,41	479,46	— 0,05
— 10	0,09648	27,0	762,49	762,49	0,00
0	0,09918	26,4	1165,06	1165,06	0,00
+ 10	0,10182	25,6	1719,84	1719,55	+ 0,29
20	0,10438	25,2	2461,90	2462,05	— 0,15
25	0,10564	24,8	2915,30	2915,97	— 0,67
30	0,10688	24,4	3429,80	3431,80	— 2,00
40	0,10932	23,6	4665,80	4670,23	— 4,43
50	0,11168	23,0	6214,30	6220,01	— 5,71
60	0,11398	22,4	8122,30	8123,80	— 1,50
65	0,11510		9227,20	9221,40	+ 5,80

Die Spannkraft bei — 10° ist 762,49^{mm}; bei — 10°,1 findet man 759,02^{mm}; der Siedepunkt der flüssigen schwefligen Säure liegt bei — 10°,072.

Die Bestimmung des Werthes a für die Dämpfe des flüssigen Ammoniaks führte zu weniger übereinstimmenden Resultaten; wie vorauszusehen war, nachdem was Regnault *) in dem Auszuge seiner Abhandlung über die Schwierigkeit angeführt hat, die Temperatur des siedenden Ammoniaks genau zu messen.

Ich benutzte die Formeln :

$$a = 0,10605 + 0,0002287\, T + 0,0000003\, T^2 \text{ und}$$

$$\log P = 1,06392 + \log (273 + T) + \frac{\log (273 + T) - 2,43616}{a}.$$

---

*) Pogg. Ann. CXI, 405 und 415.

Die nach denselben berechneten Spannkräfte zeigen allerdings bedeutende Abweichungen von den von Regnault gegebenen Zahlen; doch erreichen die Unterschiede, wie man aus der folgenden Tabelle leicht ersieht, in keinem Falle die Grenze des Einflusses eines Irrthums von 0°,3 C. in der Temperaturbestimmung.

T	*a*	*P*	*R*	*dd*
— 40°	0,09738	530,60	528,61	+ 1,99
— 30	0,09946	873,52	876,58	— 3,06
— 20°	0,10159	1387,30	1397,74	— 10,44
- - 10,1		2118,10		
— 10	0,10379	2127,20	2149,52	— 22,32
— 5	0,10491	2603,26	2632,25	— 28,99
0	0,10605	3162,87	3162,87	00,00
+ 5	0,10720	3815,00	3854,47	— 39,47
5,1		3829,08		
10	0,10836	4570,30	4612,19	— 41,89
20	0,11074	6428,40	6467,00	— 48,60
30	0,11318	8820,20	8832,20	— 12,00
40	0,11567	11825,90	11776,42	+ 49,48
40,1	—	11859,00	—	—

Die vorliegenden Beispiele werden genügen, um die Vorzüge darzuthun, durch welche sich die Formel

$$P = p\ 10^{\frac{1+a}{a} \log \frac{273+T}{273+t}}$$

vor den zahlreichen empirischen Formeln unterscheidet, deren man sich bisher zur Berechnung der Dampfspannungen bediente. Zwar ist man durch diese Formel noch immer nicht auf den Standpunkt geführt, die Spannkraft eines Dampfes im Maximum bei verschiedenen Temperaturen unmittelbar ableiten zu können. Noch immer müssen Constanten empirisch bestimmt werden. Allein diese Bestimmungen (da sie sich auf verhältnifsmäfsig sehr kleine Verschiedenheiten beziehen) sind ungleich leichter ausführbar, nachdem es festgestellt ist, dafs die Abweichungen in den

Beziehungen zwischen Temperatur und Spannkraft gesättigter Dämpfe von den analogen Beziehungen beständiger Gase wesentlich darauf beruhen, dafs der Gesammtwärmeinhalt der Dämpfe mit der Temperatur zunimmt.

Die Aehnlichkeit der zur Bestimmung der Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten eingerichteten Formeln nähert sich der Uebereinstimmung, wenn man, um den Coëfficienten $a = \frac{1+\alpha}{\alpha}$ zu ermitteln, bei jeder Flüssigkeit von ihrer Siedetemperatur t^0 und der entsprechenden Spannkraft von 760^{mm} ausgeht. Man erhält dann die Gleichung

$$p^{mm} = 760 \,.\, 10^{\,a \log \frac{273 + t + \tau}{273 + t}},$$

in welcher für gleiche Unterschiede τ über oder unter dem Siedepunkte, bei verschiedenen Flüssigkeiten, der logarithmische Factor zwar nicht ganz gleich bleibt, aber bei abnehmender Siedetemperatur, doch nur sehr allmälig, im ersten Falle wächst, im anderen sich vermindert. Die correspondirenden Werthe von a ändern sich gewöhnlich im umgekehrten Sinne, wodurch der Logarithmus $a \log \frac{273 + t + \tau}{273 + t}$ für kleine Unterschiede τ fast constant bleibt.

Wäre diefs genau der Fall, so würden verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturunterschieden über ihre Siedepunkte hinaus oder darunter gleiche Dampfspannungen besitzen, so wie zuerst von Dalton als Erfahrungssatz ausgesprochen worden ist.

Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Lösungen des neutralen Natronphosphates;

von *Rud. Heidenhain* und *Lothar Meyer.*

(Von den Verfassern im Auszuge mitgetheilt aus den „Studien des physiologischen Institutes zu Breslau", Heft 2, Leipzig 1868.)

Die Aufnahme der Kohlensäure durch die Lösung des neutralen oder sogenannten zweibasischen Natronphosphates ($Na_2HP\Theta_4$) ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Pagenstecher *) theilte 1840 mit, dafs eine wässerige Lösung dieses Salzes unter gleichen Umständen viel mehr und viel rascher Kohlensäure aufnehme, als reines Wasser oder eine Kochsalzlösung, und dieselbe schwieriger abgebe als diese Flüssigkeiten. Er war geneigt, da aufserdem die Kohlensäure in dieser Lösung Lackmus weniger röthete als Kohlensäure in reinem Wasser, anzunehmen, „dafs die Aufnahme hier nicht durch eine blofse Interlocation, wie etwa beim reinen Wasser oder einer anderen Salzlösung, sondern durch einen gewissen Grad chemischer Verwandtschaft und nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen statthabe". Er bestimmte die *gesammte* unmittelbar nach der Sättigung sowie nach kürzerem oder längerem Stehen an der Luft in der Lösung enthaltene Kohlensäure, die in diesen verschiedenen Versuchen annähernd 2, $1^1/_2$ und $^3/_4$ „Atome" auf jedes „Atom" des Salzes zu betragen schien. Eine eigentlich absorbirte, vom Wasser für sich aufgenommene Kohlen-

*) Buchner's Repert. [2] XXII, 318.



säuremenge, neben der chemisch gebundenen, nahm Pagenstecher nicht an *).

Gelegentlich ihres Streites über die Anwesenheit der kohlensauren Alkalien im Blute haben sowohl Marchand **) als Liebig ***) Versuche angestellt, in welchen die von der Phosphatlösung aufgenommene Kohlensäure gemessen wurde. Beide Autoren zeigten, Marchand für die concentrirte, Liebig für eine einprocentige Lösung, daſs jene Kohlensäuremenge bedeutend gröſser sei, als die von reinem Wasser aufgenommene, und daſs sie, oder wenigstens ein Theil derselben, weniger leicht aus der Flüssigkeit durch Verminderung des Druckes entfernt werden könne, als aus reinem Wasser oder aus der Lösung eines gegen Kohlensäure indifferenten Salzes, wie Chlornatrium. Zum Vergleiche bestimmte Liebig auch die von reinem Wasser unter gleichen Verhältnissen aufgenommene Kohlensäuremenge. Ausdrücklich unterschied er diese eigentlich absorbirte Menge von der vom Salze gebundenen später †), indem er angab, daſs

---

*) Berzelius (Jahresber. Nr. 21 für 1840, S. 124) zog aus diesen Versuchen die wohl nicht ganz berechtigte Folgerung, daſs wahrscheinlich „die Kohlensäure das Salz in $\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{N}a\ddot{C}^2$ theile“. Er scheint auch übersehen zu haben, daſs die nahezu „2 Atome“ Kohlensäure enthaltende Lösung „in einem Druckapparate“, und nicht, wie er sagt, „ohne Druck“ gesättigt worden.

**) Journ. f. pr. Chem. 1846, XXXVII, 321.

***) Chemische Untersuchungen über das Fleisch, Heidelberg 1847, 93; auch Annal. Chem. Pharm. LXII, 349.

†) Chemische Briefe, 3. Aufl., S. 419; auch abgedruckt Annal. Chem. Pharm. 1851, LXXIX, 112. (Es ist mir jetzt schwer begreiflich, wie diese interessante Abhandlung, in welcher auſserdem der Verfasser für den Sauerstoff des Blutes die von mir 5 Jahre später experimentell gefundene Unabhängigkeit vom Drucke bereits aus den damals bekannten Thatsachen folgerte, mir zur Zeit meiner Untersuchungen über die Gase des Blutes hat gänzlich unbekannt bleiben können. *L. M.*)

die einmal mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Natronphosphates sich gegen dieses Gas bei gesteigertem Drucke wie reines Wasser verhalte, die einmal aufgenommene Menge also bei verdoppeltem Drucke nicht ebenfalls verdoppelt, sondern nur in dem Verhältnisse wie in reinem Wasser vergröfsert werde. Messende Versuche, auf welche sich diese Angabe stützt, finden sich am angeführten Orte nicht mitgetheilt.

Die Aufnahme der Kohlensäure durch das Natronphosphat in ihrer Abhängigkeit vom Drucke und der Quantität des Salzes ausführlich in Zahlen darstellen, hat zuerst Emile Fernet in einer in H. Sainte-Claire Deville's Laboratorium ausgeführten Arbeit unternommen *).

Seine Zahlen ergeben mit ganz aufserordentlicher Schärfe und Uebereinstimmung das Resultat, dafs auf die durch die Formel PhO_5 dargestellte Menge Phosphorsäure je $2\,CO_2$ unabhängig vom Drucke aufgenommen, also chemisch gebunden würden. Fernet drückt diefs so aus, dafs er aus dem Salze, dessen Formel gewöhnlich $PhO_5(2\,NaO, HO)$ geschrieben werde, eine neue Verbindung entstehen läfst, der er, um eine „*symétrie remarquable*" zu gewinnen, die Formel $(PhO_5, 2\,CO_2), (2\,NaO, HO)$ zutheilt. Es kommt diefs hinaus auf die von Berzelius aus Pagenstecher's Versuchen gezogene Schlufsfolgerung, dafs Bicarbonat und sogenanntes saures Phosphat entstehe, jedoch mit dem Unterschiede, dafs Pagenstecher die *gesammte* in der Lösung unmittelbar nach der Sättigung enthaltene Kohlensäure gemessen hatte, während Fernet, aufser der im angegebenen Verhältnisse

*) Du rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gaz de la respiration, Pariser Inaugural-Diss. Nr. 210, 1858, S. 42 ff.; abgedruckt auch : Ann. des scienc. natur. 1858.

chemisch gebundenen, noch eine gewisse Quantität als eigentlich absorbirt, d. h. dem Drucke proportional variabel bestimmte. Der für letztere geltende Absorptionscoëfficient ist nach ihm etwas kleiner als der nach Bunsen's Untersuchungen für reines Wasser geltende, von diesem um so mehr abweichend, je concentrirter die Lösung.

Das Verhalten des phosphorsauren Natrons gegen Kohlensäure ist namentlich für physiologische Fragen von Interesse, da die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen die Annahme wenigstens nicht auszuschliefsen scheinen, dafs ein Theil der Kohlensäure des Blutes durch dieses Salz gebunden werde. Wir haben es daher der Mühe nicht unwerth gefunden, die Sache einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Diese hat uns zu Resultaten geführt, welche von den Angaben Fernet's durchaus abweichen und ein so eigenthümliches als interessantes Spiel der Affinitäten erkennen lassen.

Die Versuche wurden mit dem etwas modificirten Bunsen'schen Absorptiometer angestellt, das einer von uns früher *) beschrieben hat. Das Verfahren war mit geringen Abweichungen das bekannte **).

Da die Lösung des Natronphosphates beim Kochen das Glas angreift, haben wir dieselbe aus luftfreiem Wasser und einem gewogenen klaren und äufserlich glatten Krystalle des mit 24 Aequivalenten oder 12 Moleculen Wasser krystallisirten Salzes ($Na_2HP\Theta_4 + 12\,H_2\Theta$) ***) erst im Absorptiometer selbst hergestellt. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, dafs die Manipulation der Einführung in das

---

*) Die Gase des Blutes, Würzb. Inaug.-Diss. 1857, S. 32; auch Henle und Pfeufer's Zeitschr. 1857, N. F., VIII, 287.

**) Bunsen, gasometrische Methoden, 148.

***) Das mehrfach umkrystallisirte Salz wurde zur Vorsicht analysirt und von der vorausgesetzten Zusammensetzung befunden.

in der Quecksilberwanne stehende Rohr keinen $^1/_{10}$ Milligramm erreichenden Gewichtsverlust bedingte.

Das Volumen der absorbirenden Flüssigkeit kann aus der Calibrirungstabelle *) wegen der ungleichen Gestalt der capillaren Oberflächen des Wassers und des Quecksilbers nicht unmittelbar entnommen werden. Wir ermittelten die anzubringende Correction, indem wir aus einer geeignet gekrümmten Pipette eine Wassermasse von bekanntem Gewichte in dem zum Theil mit Luft gefüllten, über Quecksilber umgestülpten Absorptiometerrohre aufsteigen liefsen, und, nachdem das Wasser sich gesammelt, seine obere und untere Grenze an der Theilung ablasen. Der Ueberschufs des bekannten Volums über das der Tabelle entnommene gab die Correction, die natürlich auch für das Gasvolumen in Betracht kommt.

Die Concentration der Salzlösungen haben wir aus dem Gewichte des eingeführten Krystalles und dem sowohl vor dem Einbringen als nach der Auflösung desselben gemessenen Volumen des luftfreien Wassers berechnet. Nach Beendigung jeder Versuchsreihe wurde die Lösung durch ferneren Zusatz luftfreien Wassers verdünnt, und eine zweite resp. dritte Reihe von Beobachtungen ausgeführt.

Unsere Versuche ergaben nun, dafs für gleichbleibende Temperatur und Concentration die von dem Volumen h der Lösung beim Drucke P aufgenommene Kohlensäuremenge A allerdings eine lineare Function des Druckes ist, also dargestellt wird durch einen Ausdruck der Form

$$A = (\varkappa + \alpha \cdot P) \cdot h.$$

Nach der gebräuchlichen Terminologie ist α der Absorptionscoëfficient, $\varkappa$ das bei der Einheit des Druckes gemessene Volumen der unabhängig vom Drucke aufgenommenen (chemisch gebundenen) Kohlensäure. Diese sollte nach

*) Gasometrische Methoden, S. 81 ff.

Fernet stets genau hinreichen, um mit der Hälfte des im Phosphate enthaltenen Natrons Bicarbonat zu bilden; α dagegen sollte etwas kleiner sein als der für reines Wasser gefundene Coëfficient und mit steigender Concentration etwas abnehmen. Wir dagegen haben gefunden, dafs *beide* Gröfsen, α und $\varkappa$, variabele Functionen der Concentration sowohl als der Temperatur sind, dergestalt, dafs beide mit steigender Temperatur abnehmen, mit steigender Concentration dagegen beide wachsen. Nach unseren Versuchen ist α niemals kleiner, wohl aber bei hohen Concentrationen sehr viel gröfser als der Coëfficient für reines Wasser; $\varkappa$ dagegen hat nur für Concentrationen, welche noch unter 1 pC. an krystallisirtem Salze liegen, den von Fernet angegebenen Werth; bei hohen Concentrationen erreicht es kaum den fünften Theil desselben.

Indem wir bezüglich der speciellen Beobachtungszahlen auf unsere ausführliche Abhandlung verweisen, geben wir hier nur eine allgemeine Uebersicht der Resultate in tabellarischer Zusammenstellung.

Col. I giebt die unserem Beobachtungsjournale entnommene Nummer der Versuchsreihe; die mit a, b, c unterschiedenen Reihen gleicher Nummer sind mit derselben, von Reihe zu Reihe mehr und mehr verdünnten Lösung angestellt worden.

Col. II giebt die Anzahl von Beobachtungen in jeder Reihe.

Col. III die Concentration, d. h. das in 1 CC. der Lösung enthaltene, krystallisirt gewogene Salz ($Na_2HP\Theta_4 + 12\,H_2\Theta$) in Milligrammen *).

---

*) Die Zahlen der Originalabhandlung sind etwas abweichend, weil sie sich auf 1 Gewichtstheil Lösung beziehen.

Col. IV die Grenzen, zwischen denen die Temperatur schwankte.

Col. V das Temperaturmittel aus allen Beobachtungen *).

Col. VI die äufsersten Grenzen, zwischen denen der Druck variirt wurde. In jeder Reihe wurde mindestens bei drei möglichst verschiedenen Druckhöhen beobachtet. Die Tension des Wasserdampfes, die wir gleich der über reinem Wasser annahmen, ist abgezogen.

Col. VII zeigt den für x gefundenen Werth, bezogen auf 1^m und 0^0.

Col. VIII den Werth x', den nach Fernet's Angabe x haben sollte, oder das bei 0^0 und 1^m gemessene Volum Kohlensäure, welches von 1 Volum Lösung zur Bildung von Bicarbonat und saurem Phosphat gefordert wird.

Col. IX giebt den Absorptionscoëfficienten α nach Bunsen's Weise bezogen auf 0^0 **).

Col. X den Absorptionscoëfficienten β für reines Wasser für die in Col. V verzeichneten Temperaturen, aus Bunsen's Versuchen durch lineare Interpolation berechnet;

Col. XI die Differenz beider Coëfficienten.

Die angegebenen Werthe von α und x sind nach der Methode der kleinsten Quadrate mittelst der Relation

$$\Sigma\,(xh + \alpha h\,P - A)^2 = \text{Min.}$$

aus den Beobachtungen jeder Reihe berechnet.

---

*) Die Reihen XI a und b und XII wurden im Sommer im stark geheizten Zimmer ausgeführt.

**) Die bequemere Rechnung giebt dieser Gröfse einen Vorzug vor dem physikalisch interessanteren, ebenfalls als Absorptionscoëfficient definirten Verhältnisse der Dichte des absorbirten zu der des freien Gases, ohne Temperaturreduction.



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Nr.	Beob. Anz.	1 CC. enth.	Temperatur °C. Grenzen	Mittel	Druckgrenzen in Metern	$\varkappa$	$\varkappa'$	α	β	$\alpha-\beta$
						bei 0° und 1^m		red. auf 0°		
		Mgrm.	° °	°						
XVII b	10	4,13	14,6 bis 15,1	14,7	0,578-0,986	0,192	0,195	1,043	1,034	0,009
V c	4	10,66	9,7 bis 10,4	9,9	0,554-0,797	0,454	0,503	1,198	1,193	0,005
XVII a	6	10,96	14,2 bis 15,5	14,7	0,580-1,016	0,407	0,518	1,081	1,034	0,047
V b	4	13,95	9,3 bis 9,8	9,6	0,559-0,820	0,475	0,659	1,352	1,203	0,149
IX c	5	20,95	12,6 bis 13,2	13,0	0,529-0,755	0,656	0,989	1,254	1,091	0,163
V a	4	26,04	8,2 bis 9,1	8,8	0,558-0,942	0,784	1,230	1,477	1,217	0,260
X c	6	26,11	14,9 bis 15,3	15,0	0,480-0,758	0,717	1,233	1,162	1,024	0,138
IX b	4	33,92	14,3 bis 14,7	14,5	0,591-0,726	0,807	1,602	1,408	1,041	0,367
X b	6	47,21	14,9 bis 15,2	15,1	0,504-0,796	0,982	2,230	1,460	1,021	0,439
IX a	6	89,48	12,0 bis 12,4	12,1	0,582-0,856	1,477	4,226	1,754	1,122	0,632
X a	6	93,88	14,2 bis 14,9	14,6	0,519-0,799	1,485	4,434	1,695	1,038	0,657
XI b	5	55,74	32,8 bis 33,8	33,3	0,548-0,733	0,845	2,633	1,280	—	—
XI a	6	122,18	33,1 bis 34,3	33,8	0,535-0,811	1,244	5,771	1,602	—	—
XII a	6	172,64	19,2 bis 19,7	19,5	0,558-0,876	1,841	8,153	1,841	0,892	0,949
XII b	5	172,64	33,2 bis 33,7	33,5	0,621-0,887	1,608	8,153	1,603	—	—

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs bei Concentrationsgraden, die unter 1 pC. an krystallisirtem Salze ($Na_2HP\Theta_4 + 12\,H_2\Theta$) oder unter 0,4 pC. an wasserfreiem Salze (Na_2HPO_4) liegen, die bei mittlerer Temperatur unabhängig vom Drucke aufgenommene Menge wirklich die ist, welche verlangt wird, wenn die Phosphorsäure gerade die Hälfte ihres Natrons (oder wenn man lieber will Natriums) abgiebt, und aus diesem Bicarbonat gebildet wird.

Bei steigender Concentration wächst die Gröfse x, aber viel langsamer als der Salzgehalt der Lösung, so dafs z. B. bei 12 bis 15° C. bei einer Concentration von circa 9 pC. (oder 90 Mgrm. krystallisirtem oder 36 Mgrm. wasserfreiem Salz in 1 CC.) x nur etwa $^1/_3$, bei 33° und 17 pC. nur $^1/_5$ der zu Bicarbonat geforderten Menge x' beträgt.

Gleichzeitig aber wächst der Absorptionscoëfficient α, der bei niederen Concentrationen von dem für reines Wasser geltenden nicht über die Grenze der Beobachtungsfehler hinaus abwich, bis zum anderthalbfachen und gar doppelten Werthe desselben.

Diese Resultate sind in directem und unlösbarem Widerspruche mit den Angaben Fernet's, der z. B. für eine Lösung, welche 27 Mgrm. wasserleeres, also 68 Mgrm. krystallisirtes Salz in 1 CC. enthielt, bei 12°,9 C. $\alpha = 0{,}9635$ und $x = 3{,}15$ (reducirt auf 0° und 1^m) *) gefunden haben will.

So weit die Vergleichbarkeit reicht, stimmen dagegen unsere Versuche mit den älteren ziemlich überein. Pagenstecher's „unmittelbar nach der Sättigung" untersuchte, aber wahrscheinlich doch mit der Luft in Berührung gekommene Lösung enthielt 1,4 Gewichtsprocent an „trockenem",

---

*) a. a. O. S. 45, Série D; wir haben x zum Vergleiche berechnet aus den Angaben (in unserer Bezeichnung):

$k = 41{,}0$ CC.; $xk = 170{,}284$ CC. bei 0° und $0{,}76^m$.

also 3,5 Gewichtsprocent an krystallisirtem Salze, entspricht also nahe unserer Lösung IX b, die 3,29 Gewichtsprocent enthielt. Nach bekannten Daten umgerechnet, ergiebt Pagenstecher's Analyse, dafs 1 Volum Lösung 1,28 Volum CO_2 (gemessen bei 0^0 und 1^m) aufnahm. Für den Druck einer Atmosphäre berechnet sich aus unseren Versuchen für Reihe IX b:

$$A = \varkappa + a \cdot 0{,}76 = 0{,}81 + 1{,}07 = 1{,}88,$$

während Fernet's Angaben etwa 2,4 Vol. erfordern würden.

Nach Marchand nehmen 100 Vol. der concentrirten Lösung von 1,046 spec. Gewicht *) bei 12° C. und $0{,}752^m$ Druck 326 Vol. CO_2 auf. Diefs ist etwas weniger, als was unsere weniger concentrirte Lösung X a unter ähnlichen Umständen aufnahm. Fernet untersuchte nur Lösungen bis zu 68 Grm. krystallisirtem Salz im Liter; seine Regel würde für Marchand's Versuch reichlich das Doppelte der beobachteten Menge ergeben.

Liebig's Versuche wurden mit Lösungen von 1 pC. trockenem (= 2,5 krystallisirtem) Salze angestellt. Druck und Temperatur sind nicht in Zahlen angegeben, dafür aber die Kohlensäuremengen, die reines Wasser unter gleichen Umständen aufnahm. Die Differenz betrug im Mittel ein dem Volumen der Lösung gleiches Volumen Kohlensäure. Sie entspricht ziemlich unserer Gröfse $\varkappa$ in den Reihen V a und X c, die, auf mittleren Druck umgerechnet, ebenfalls von der Einheit wenig differirt. Liebig's Versuche scheinen, nach den vom Wasser absorbirten Mengen zu schliefsen, bei etwas höherer Temperatur angestellt zu sein. Um mit Fernet's Angaben im Einklange zu sein, müfste jene Differenz

---

*) Nach Michel und Krafft (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1854, 296) enthält die bei 15° C. gesättigte Lösung von 1,0469 spec. Gewicht im Liter 118,27 Grm. krystallisirtes Salz.

mindestens das $1^1/_2$ fache vom Volumen der Lösung betragen haben.

Dieser Mangel jeglicher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen aller übrigen Autoren läfst es um so mehr auffallen, dafs Fernet's Angaben zwischen Rechnung und Beobachtung eine Uebereinstimmung zeigen bis auf weniger als $^1/_{10}$ Millimeter im Drucke und weniger als $^1/_{100}$ Cubikcentimeter im Volumen; ja, diese Uebereinstimmung zeigt sich auch da, wo aus Versehen eine ganz falsche Zahl der Berechnung zu Grunde gelegt wurde *).

Nach alle diesem vermögen wir nicht, in den Angaben Fernet's den unversehrten Ausdruck wirklich angestellter Beobachtungen zu erblicken **).

Das von uns gefundene Verhalten der Phosphatlösung erscheint auf den ersten Blick als ein so eigenthümliches, dafs eine etwas eingehendere Besprechung derselben erlaubt sein möchte.

Man pflegt den Unterschied eines „eigentlich absorbirten“ Gases von einem „chemisch gebundenen“ dahin festzustellen, dafs die Menge des ersteren dem Drucke des freien Gases, wenigstens angenähert, proportional sei. Diese Definition war schon bisher nicht ganz stichhaltig für solche als chemisch gebunden betrachtete Gase, welche im Vacuum oder durch Kochen der Lösung entweichen, wie z. B. Kohlensäure in Bicarbonaten, Kohlenoxyd in Kupferchlorür, Stickoxyd in Eisenvitriol, Sauerstoff im Blute, Chlor in Wasser u. s. w.

---

*) s. B. a. a. O. S. 44, Série E.

**) Ich halte es für überflüssig, jetzt noch auf das Urtheil zurückzukommen, durch welches die Pariser Academie eine von mir gegen Fernet gerichtete Reclamation zurückwies. (Compt. rend. vom 3. Jan. 1859.) *L. M.*

Auch die interessanten Untersuchungen von Roscoe und Dittmar *) über die wässerige Salzsäure haben eigenthümliche Zwischenstufen zwischen der eigentlich chemischen Verbindung und der Absorption nach dem Henry-Dalton'schen Gesetze kennen gelehrt.

Der vorliegende Fall läfst jene Definition noch weniger annehmbar erscheinen. Es ist nicht wohl denkbar, dafs das phosphorsaure Natron, wenn es nur einige Hunderttheile vom Volumen der Lösung ausmacht, das Absorptionsvermögen dieses im Verhältnisse von 2 : 3 oder gar von 1 : 2 zu steigern vermöchte. Es erscheint vielmehr nothwendig, auch die Gröfse $(\alpha - \beta)$, um welche unser α den Absorptionscoëfficienten des Wassers, β, übertrifft, ebenfalls als chemisch gebunden zu betrachten, und unsere Resultate so auszudrücken, dafs die chemisch gebundene Menge ebenfalls vom Drucke abhänge, und dargestellt werde durch einen Ausdruck der Form

$$K = x + (\alpha - \beta) \cdot P.$$

(Die Werthe von $\alpha - \beta$ sind in Col. XI der Tabelle aufgeführt.)

Dieses Resultat kann im Grunde genommen kaum auffallen und ist bereits vorausgesehen worden **). Wir haben hier wieder eine der so vielfachen Massenwirkungen vor uns, auf welche zuerst Berthollet die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Je mehr Phosphat sich in einem bestimmten Raumtheil Flüssigkeit befindet, desto mehr Kohlensäure mufs diese enthalten, damit ein bestimmter Theil jenes Salzes zu Bicarbonat und saurem Phosphat zersetzt werde. Der Druck erscheint erst in zweiter Linie als Ursache der Umsetzung.

---

*) Annal. Chem. Pharm. 1859, CXII, 327.

**) Liebig, Untersuchungen über das Fleisch, S. 95; auch Annal. Chem. Pharm. LXII, 351.

In welcher Weise aber die Gegenwart einer gröfseren Masse der Kohlensäure die Bildung von mehr Bicarbonat bewirke, darüber scheinen nur Vorstellungen der Art möglich zu sein, wie sie Williamson, auf Grund Berthollet'scher Ansichten, gelegentlich seiner Theorie der Aetherbildung ausgesprochen *), und wie sie Clausius seinen Untersuchungen auf dem ganzen Gebiete der Molecularphysik zu Grunde legt **).

Es kann auffallen, dafs hier nicht ähnliche sprungweise Aenderungen in den sich umsetzenden Mengen erscheinen, wie sie Bunsen bei den Verbrennungserscheinungen der Gase ***) und Debus in der Fällung der alkalischen Erden durch Kohlensäure †) beobachtete. Es scheint eine solche Discontinuität allerdings hier nicht stattzufinden; und in der That erscheinen die Umstände nicht geradezu mit denen vergleichbar, unter welchen jene Beobachtungen gemacht wurden. Indessen wäre es immerhin nicht ganz unmöglich, dafs solche Discontinuitäten, aber mit verhältnifsmäfsig kleinen Intervallen, auch in unserem Falle vorkämen, obwohl sie in unseren Versuchen nicht hervortreten.

Zur Entscheidung dieser Frage erscheinen unsere Beobachtungen nicht völlig ausreichend. Die Nothwendigkeit, *zwei* Constanten (α und $\varkappa$) aus einer und derselben Reihe von Beobachtungen herzuleiten, vermindert, auch bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate, nicht ganz unerheblich

*) Annal. Chem. Pharm. 1851, LXXVII, 45.

**) Pogg. Ann. seit 1857; siehe besonders C, 353; CI, 338; CV, 239; interessante populäre Darstellung: „über das Wesen der Wärme", academischer Vortrag, Zürich 1857.

***) Annal. Chem. Pharm. 1853, LXXXV, 137. Gasometrische Methoden, S. 268 ff.

†) Annal. Chem. Pharm. 1853, LXXXV, 103; LXXXVI, 157; LXXXVII, 238.

die Sicherheit der Bestimmung. Man kann die von uns berechneten Werthe in manchen Fällen selbst um einige Procente variiren, ohne dafs sie darum aufhören, die Beobachtungen leidlich zu repräsentiren. Um eine gröfsere Genauigkeit zu erreichen, wären sehr viel gröfsere Variationen des Druckes erforderlich. Die Schwierigkeiten, welche genauen Beobachtungen bei hohem Drucke entgegenstehen, haben uns vor der Hand wenigstens davon abstehen lassen, die Sache nach dieser Seite weiter zu verfolgen.

Man könnte versucht sein, anzunehmen, das angegebene Verhalten beruhe auf einer Eigenthümlichkeit des neu entstandenen Bicarbonates. Einer von uns hat früher *) eine Lösung von einfach-kohlensaurem Natron, von solcher Concentration, dafs die in derselben enthaltene Kohlensäure als Gas bei 0° und 0,76^{m} einen dem Volumen der Lösung ungefähr gleichen Raum einnehmen würde, im Absorptiometer untersucht und gefunden, dafs dieselbe nochmals ihr gleiches Volumen (bei 0^{0} und 0,76^{m}) dieses Gases aufnahm und aufserdem noch dem Drucke proportional ziemlich genau soviel absorbirte, wie reines Wasser bei gleicher Temperatur. Wir haben jetzt gefunden, dafs auch eine 10fach concentrirtere Lösung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler dasselbe Verhalten zeigt, also Bicarbonat bildet und aufserdem ziemlich dieselbe Menge Gas wie reines Wasser absorbirt. Nur eine Lösung, welche in 1 CC. 0,0733 Grm. $Na_2C\Theta_3$ enthielt und nach der Sättigung mit Kohlensäure einen nicht unerheblichen Theil des Salzes auskrystallisiren liefs, ergab eine etwas kleinere chemische Constante, als die Bildung von Bicarbonat erfordert hätte, dagegen einen ziemlich vergröfserten Absorptionscoëfficienten. Wir haben diesen Versuch nicht wiederholt.

*) a. a. O. S. 82.

Da bei den Concentrationsgraden, welche bei unseren Absorptionsversuchen mit Natronphosphat in Betracht kommen, das Bicarbonat nicht die bei jenem Salze beobachteten Eigenthümlichkeiten zeigt, so müssen diese beruhen entweder auf dem Verhalten des Phosphates für sich gegen Kohlensäure, oder, wie wir annehmen, gegen das neu gebildete Bicarbonat, von dem, je nach der Menge der vorhandenen Kohlensäure, eine veränderliche Quantität gebildet oder durch das gleichzeitig entstandene saure Phosphat wieder zerstört wird.

Ueber Berberin;

von *J. Dyson Perrins* *).

Der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist die Angabe einiger neuen Quellen für das Berberin, die Beschreibung einiger bisher unbeachtet gebliebener Salze desselben, und die Revision der von Fleitmann für diese Base aufgestellten Formel.

Die chemische Geschichte des Berberins bietet einiges Interesse, und es ist wohl passend, ihrer hier in Kürze zu gedenken. Die erste Erkenntnifs dieser Substanz wurde bisher Buchner und Herberger zugeschrieben, welche sie 1835 in *Berberis vulgaris* entdeckten; sie betrachteten sie irriger Weise als eine schwache Säure, statt als eine starke organische Base, und Buchner's Formel ist längst verlassen worden. Ich finde jedoch, dafs Chevallier und

*) Mit einigen Abkürzungen aus dem Journal of the Chemical Society XV, 339 (September 1862).

Pelletan eine rühmliche Erwähnung als diejenigen verdienen, welche das Berberin zuerst beobachteten; sie beschrieben es schon 1826 sehr genau, unter der Benennung Zanthopicrit. In neuerer Zeit hat Fleitmann *) eine Abhandlung über das Berberin veröffentlicht, in welcher er den basischen Character dieser Substanz auf das Deutlichste darthat und eine Formel für sie an die Stelle der aus den früheren Untersuchungen Buchner's hervorgehenden gab. Fleitmann's Formel wurde allgemein angenommen **), durch Gerhardt jedoch etwas abgeändert, welcher auf theoretische Betrachtungen hin die Zufügung von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff vorschlug. Aufser in mehreren Pflanzen, welche zu den Berberideen gehören, wurde diese durch ihre schöne gelbe Farbe ausgezeichnete Base noch in einigen anderen Pflanzen gefunden : durch Bödeker ***) in *Cocculus palmatus*, der Columbowurzel der Pharmacie, einer zu den Menispermaceen gehörigen Pflanze; durch Stenhouse †) in *Caeloeline Polycarpa*, einer zu den Anonaceen gehörigen Pflanze von Sierra Leona; durch mich selbst ††) in dem Holz von *Coscinium fenestratum*, einer zu den Menispermaceen gehörigen Pflanze von Ceylon, und †††) in *Xanthorriza apiifolia*, einer zu den Ranunculaceen gehörigen nordameri-

*) Ann. Chem. Pharm. LIX, 160.

**) Mit Ausnahme von Kemp (Chem. Gaz. V, 209), welcher eine ohne Unterstützung gebliebene Formel vorgeschlagen hat; seine Platinbestimmungen stimmen mit denen Fleitmann's und den von mir ausgeführten überein, aber unbegreiflicher Weise fand er den Kohlenstoffgehalt im Platindoppelsalz etwa 2 pC. höher, als irgend ein anderer Chemiker vorher oder nachher.

***) Ann. Chem. Pharm. LXVI, 384; LXIX, 40.

†) Daselbst XCV, 108; CV, 360.

††) Daselbst LXXXIII, 276.

†††) Pharm. J. Trans. III, 567 (1862).

kanischen Pflanze; durch Mahla *) in *Hydrastis Canadensis*, einer anderen zu den Ranunculaceen gehörenden Pflanze Nordamerika's, deren Rhizome hier in der Pharmacie angewendet werden.

Einige Zeit, bevor Mahla's Aufsatz veröffentlicht wurde, hatte ich das Vorkommen des Berberins in *Hydrastis Canadensis* beobachtet; und es war diese Wahrnehmung, welche zu der vorliegenden Untersuchung Anlafs gab.

Ich kann *Hydrastis Canadensis*, welche in England leicht bezogen werden kann, als ein vortreffliches Material für die Darstellung von Berberin empfehlen; die Pflanze giebt etwa 4 pC. an rohem Alkaloïd.

Zu den bereits genannten Quellen für Berberin kann ich nun noch folgende neue hinzufügen; es erscheint unnöthig, die zur Isolirung der Base angewendeten Methoden zu beschreiben; sie gründeten sich stets auf die Löslichkeit derselben in Alkohol und die geringe Löslichkeit des salpetersauren Salzes in mit Salpetersäure angesäuerter Flüssigkeit.

Aus dem India-Museum in London erhielt ich durch Hrn. J. Forbes Watson ein gelbes Farbholz von Ober-Assam, welches die Eingeborenen *Woodunpar* nennen; ich finde, dafs der färbende Bestandtheil desselben Berberin ist. Leider kann ich für dieses Holz nicht die genauere botanische Bezeichnung geben; seiner Structur nach gehört es einer Pflanze aus der Familie der Menispermaceen an.

Eine als *Raiz de São Joao* oder St.-Johanneswurzel benannte holzige Wurzel vom Rio grande, welche meines Wissens zweimal nach England importirt wurde, und von welcher ich eine Probe durch Hrn. Daniel Hanbury erhielt, ist sehr reich an Berberin; auch hier kann ich

*) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 48 (1862).

die genaue botanische Benennung nicht geben. Ich benutze gerne diese Gelegenheit, Hrn. Hanbury für die mir bei dieser Untersuchung zu Theil gewordene Unterstützung meinen Dank auszusprechen. Unter anderen Seltenheiten, welche er mir mittheilte, war auch eine, wie es scheint wenig bekannte, gelbe Rinde aus dem botanischen Museum zu Kew, bezeichnet „*Pachnelo*-Baum, gelber Farbstoff — Bogota". — Diese Rinde ist nach meiner Untersuchung vorzugsweise reich an Berberin, von welcher Base sie nahezu 7 pC. ihres Gewichtes ergab. Wenn weitere Forschungen ergeben sollten, dafs der Pachnelo-Baum in Neu-Granada oder anderen Districten Süd-Amerika's häufig vorkommt, wäre hiermit eine sehr schätzbare Quelle für Berberin gegeben.

Eine andere Quelle für diese Base, welche ich anzukündigen habe, bietet beträchtliches Interesse; es ist die Wurzel von *Coptis Teeta* oder *Mahmira*, einer zu den Ranunculaceen gehörigen Pflanze aus Hindostan und China, welche ihrer tonischen Eigenschaften wegen hochgeschätzt und in den indischen Bazars unter der Bezeichnung *Mishmee-Bitter* bekannt ist. Eine geschichtliche Notiz über diese Wurzel hat der verstorbene Dr. Pereira *) gegeben. Ich ermittelte bald, dafs das wirksame Princip in dieser Wurzel, von welcher ich Etwas aus dem India-Museum durch die Freundlichkeit von Dr. J. Forbes Watson erhielt, Berberin ist, welches sich in reichlicher Menge darin findet. Ich erhielt aus dieser Wurzel $8^1/_2$ pC. Berberin, und ein so grofser Gehalt an dieser Base dürfte kaum anderswo vorkommen; ich fand in dieser Wurzel keinen anderen krystallisirbaren Bestandtheil.

Es ist mir zuletzt auch gelungen nachzuweisen, dafs

---

*) Pharm. J. Trans. XI, 294 (1851).

die durch Chevallier und Pelletan 1826 *) aus *Zanthoxylum clava Herculis* erhaltene und als Zanthopicrit benannte Substanz Nichts Anderes als Berberin ist, und dafs diese Chemiker somit als die Ersten, welche diesen Körper wahrnahmen, zu betrachten sind. Hr. Hanbury unterstützte mich wieder bei dieser Untersuchung, indem er mir etwas von der Rinde *Z. clava Herculis* mittheilte; nach Dr. J. Martini zeigt diese Rinde einige Eigenthümlichkeiten in ihrer blätterigen Structur und läfst sich leicht in dünne Blätter wie Bast zertheilen; diefs heben auch jene französischen Forscher hervor, deren genaue Beschreibung überhaupt ganz auf die von mir untersuchte Rinde pafst. Die botanischen Benennungen der Pflanze sind *Z. clava Herculis* Linné, *Z. Carolinianum* Gaertner und *Z. Caribaeum* Lamarck; es ist nöthig hervorzuheben, dafs diese Namen synonym sind, weil Verwirrung daraus hervorgehen könnte, dafs der letztgenannte Botaniker die Benennung *Z. clava Herculis* einem ganz verschiedenen Baume beilegt.

Die französischen Chemiker scheinen nicht die Elementaranalyse ihres Zanthopicrits versucht zu haben, aber sie haben mehrere seiner Eigenschaften und Reactionen genau angegeben und das etwas ungewöhnliche Verhalten dieses Körpers zu Schwefelkalium nicht übersehen. Meine eigenen Versuche haben die Identität von Zanthopicrit und Berberin aufser Zweifel gestellt.

Z. clava Herculis gehört zu der natürlichen Ordnung der Rutaceen, und giebt das erste bekannte Beispiel für das Vorkommen von Berberin in einer Pflanze dieser Ordnung ab.

Ich gehe nun dazu über, die von mir erhaltenen Zahlenresultate darzulegen. Es scheint mir nicht nöthig zu sein, für

*) Journ. de Chim. médicale 1826, II, 314.

jeden einzelnen Fall anzugeben, aus welcher Pflanze das für die Analyse verwendete Berberinsalz dargestellt war; es genügt die Angabe, dafs alle die im Vorstehenden aufgezählten Quellen in den folgenden Analysen vertreten sind.

Nicht ohne etwas Unschlüssigkeit erlaube ich mir die Resultate, welche von solchen Chemikern wie Fleitmann, Boedeker u. A. erhalten wurden, in Frage zu ziehen; aber die von mir erhaltenen Zahlen sind unter einander so übereinstimmend, die Zahl der von mir ausgeführten Analysen und untersuchten Verbindungen ist so beträchtlich, dafs ich mich zur Aufstellung einer neuen Formel nicht blofs berechtigt, sondern selbst gedrungen fühle. Ich darf diefs vielleicht um so eher, als ich bei einer früheren Gelegenheit Fleitmann's Formel zustimmte und dieselbe selbst durch die Resultate eigener analytischer Bestimmungen — die Analyse des salzsauren Salzes und eine Platinbestimmung — bestätigt glaubte. Aber spätere Erfahrung hat mir ergeben, dafs das salzsaure Salz nicht zu einer Elementaranalyse geeignet ist, da es bei längerem Erhitzen auf etwa 100° C. sich etwas zersetzt; die Farbe ändert sich stets, und ein grofser Theil wird in kaltem Wasser zu rother Flüssigkeit löslich; in diesen Beziehungen ist das getrocknete Salz von dem nicht getrockneten verschieden, und es geht daraus hervor, dafs bei dem Trocknen einige Zersetzung statthaben mufs. Die reine Base selbst eignet sich auch nicht zur Analyse, und aus ähnlichen Gründen scheint mir ihre Reindarstellung schwierig. Was die Platinbestimmungen betrifft, welche früher ausgeführt wurden, so sind dieselben offenbar bei der Untersuchung unreiner Präparate erhalten. Ich finde, dafs sehr häufiges Umkrystallisiren nöthig ist, bevor man ein Berberinsalz als rein betrachten kann. Ich mufs noch anführen, dafs die von Fleitmann erhaltenen Zahlenresultate in vielen Fällen mit den von mir gefundenen übereinstimmen, und der von mir

gegebenen Formel mehr zur Stütze gereichen als der von ihm aufgestellten.

Fleitmann's Formel ist $C_{42}H_{18}NO_9$ *). Die Anzahl der Sauerstoffäquivalente und die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente ist eine ungerade Zahl: Gerhardt hat mit Rücksicht hierauf für das Berberin die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$ vorgeschlagen. Nach diesem Vorschlag würde das Aequivalentgewicht der Base noch gröfser werden, während meine Bestimmungen ergeben, dafs es schon durch die Fleitmann'sche Formel zu grofs ausgedrückt ist. Die von mir vorgeschlagene Formel ist $C_{40}H_{17}NO_8$; sie ist theoretisch zulässig, und ich glaube zeigen zu können, dafs sie auch durch zahlreiche analytische Resultate genügend gestützt ist.

Da das *Platindoppelsalz* manche Vortheile für die Bestimmung der Zusammensetzung der Base bietet, habe ich es wiederholt untersucht. Es läfst sich leicht rein darstellen, da es sehr schwer löslich ist. Wie jede andere Berberinverbindung läfst es sich durch Fällen einer heifsen Lösung irgend eines Berberinsalzes mit Platinchlorid in kleinen Krystallnadeln erhalten; dieser Niederschlag ist mit kaltem Wasser zu waschen bis in dem Waschwasser auf Zusatz von Jodkalium kein Platin mehr angezeigt wird. Die Verbindung läfst sich dann sofort bei 100° trocknen, ohne dafs man Zersetzung zu fürchten braucht; sie verbrennt ohne Schwierigkeit. Meine Analysen ergaben :

C				44,42		44,24			
H				3,41		3,42			
N					2,80				
Pt	18,13	18,19	18,14	18,17	18,14	18,20	18,31	18,33	18,28

und führen zu der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HCl, $PtCl_2$, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht :

---

*) C = 6; O = 8. Diese Zahlenwerthe sollen der Vergleichung wegen in der vorliegenden Abhandlung beibehalten werden.

	berechnet		gefunden im Mittel : Perrins	Fleitmann
C_{40}	240	44,35	44,33	44,39
H_{18}	18	3,33	3,41	3,50
N	14	2,59	2,80	—
O_8	64	11,83	—	—
Cl_3	106,5	19,68	—	—
Pt	98,6	18,22	18,21	18,11
	541,1	100,00.		

Jede meiner analytischen Bestimmungen ging auf eine andere Krystallisation der Verbindung, und die einzelnen analysirten Präparate waren oft in langen Zwischenräumen dargestellt.

Aus diesen, wohl den sichersten Anhaltspunkten zur Ableitung der Formel geht hervor, dafs nicht nur die von mir gefundenen Zahlen, sondern auch die von Fleitmann erhaltenen Resultate zu der von mir aufgestellten Formel führen; nach der von Fleitmann vorgeschlagenen Formel berechnen sich 17,53 pC. Platin oder 0,7 pC. weniger und 44,83 pC. Kohlenstoff oder 0,4 pC. mehr, und diese Zahlen weichen von den gefundenen in einer meines Bedünkens entscheidenden Weise ab.

Golddoppelsalz. — Diese Verbindung wurde analysirt, weil sie für die Feststellung der Formel in Folge des hohen Atomgewichtes des Goldes selbst noch einen Vortheil vor dem Platindoppelsalz bietet. — Setzt man Dreifach-Chlorgold zu chlorwasserstoffsaurem Berberin oder einem anderen Berberinsalz, so scheidet sich das Golddoppelsalz sofort als ein amorpher brauner Niederschlag aus, welcher in Wasser ganz unlöslich ist; man reinigt das Doppelsalz für die Analyse durch Waschen mit Wasser und Lösen in siedendem verdünntem Weingeist, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben in castanienbraunen Nadeln krystallisirt, welche sich bei 100° C. ohne Zersetzung trocknen lassen und ohne Schwierigkeit verbrennen. Diese Verbindung ergab :

C		35,50	35,50
H		2,71	2,76
Au	29,34	29,00	29,13,

entsprechend der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HCl, $AuCl_3$:

	berechnet		gefunden im Mittel
C_{40}	240	35,57	35,50
H_{18}	18	2,67	2,74
N	14	2,08	—
O_8	64	9,49	—
Cl_4	142	21,05	—
Au	196,6	29,14	29,16
	674,6	100,00.	

Fleitmann scheint dieses Salz nicht analysirt zu haben, aber nach der von ihm aufgestellten Formel betrüge der Goldgehalt nur 28,26 pC. oder fast 1 pC. weniger.

Die zunächst zu beschreibende Verbindung bietet insofern Interesse, als sie zu einer Classe gehört, welche meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, nämlich zu den unterschwefligsauren Doppelsalzen von Silberoxyd und Pflanzenbasen.

Unterschwefligsaures Berberin-Silberoxyd wird als ein gelbes amorphes Pulver ausgefällt, wenn man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welche mindestens nahezu mit irgend einem Silbersalz gesättigt ist, zu einer kalten neutralen Lösung eines Berberinsalzes setzt. Das Fällungsmittel mag durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, dargestellt werden; die Flüssigkeit wird filtrirt und alsbald angewendet, da sich aus ihr allmälig Silber in der Form von Schwefelsilber abscheidet. — Das unterschwefligsaure Berberin-Silberoxyd ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist und in wässerigem unterschwefligsaurem Natron; es wird

beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt. Um das Salz in einem für die Analyse geeigneten Zustande darzustellen, setze ich die silberhaltige Lösung zu einer noch heifsen Lösung von salpetersaurem Berberin in schwachen Weingeist; das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in rein citrongelben kleinen Prismen; diese werden rasch mit Wasser gewaschen, und das lufttrockene Salz erleidet bei 100° keine Zersetzung oder Aenderung der Farbe. Nach vorsichtigem längerem Glühen hinterläfst es nur vollkommen weifses metallisches Silber. Es ergab :

C	42,94	43,20
H	3,22	3,24
S	11,47	
Ag	19,47	19,42,

entsprechend der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2 :

	berechnet		gefunden im Mittel
C_{40}	240	43,16	43,07
H_{18}	18	3,23	3,23
N	14	2,52	—
O_{14}	112	20,16	—
S_4	64	11,51	11,47
Ag	108	19,42	19,45
	556	100,00.	

Zweifach-chromsaures Berberin. — Dieses Salz ist von Fleitmann als eine amorphe Substanz beschrieben worden. Es läfst sich jedoch in der Art in orangegelben Nadeln erhalten, dafs man zweifach-chromsaures Kali einer siedenden sehr verdünnten Lösung eines Berberinsalzes zusetzt, wo sich die Krystalle beim Abkühlen vollständig abscheiden. Dieses Salz ist in einem Ueberschufs des Fällungsmittels und in kaltem Wasser äufserst schwierig löslich, aber es läfst sich aus einer grofsen Menge heifsen Wassers umkrystallisiren. Es verbrennt leicht, und das rückständig bleibende Chrom-

oxyd kann so mit Genauigkeit bestimmt werden. Das Salz kommt in seiner Constitution mit den zweifach-chromsauren Salzen von Ammoniak, Lepidin, Chinolin u. a. überein, sofern es nur 1 At. Wasser enthält. Ich erhielt bei der Analyse :

C	53,54	53,87
H	4,00	4,07
Cr_2O_3	17,43	17,44,

in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HO, 2 CrO_3 :

	berechnet		gefunden im Mittel *)
C_{40}	240	53,86	53,71
H_{18}	18	4,04	4,04
N	14	3,14	—
O_{12}	96	21,55	—
Cr_2O_3	77,6	17,41	17,43
	445,6	100,00.	

Salpetersaures Berberin. — Dieses Salz ist durch Fleitmann beschrieben worden; es ist bei einem geringen Ueberschufs von Salpetersäure so wenig löslich, dafs es ohne bemerklichen Verlust wiederholt umkrystallisirt werden kann. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, aber scheidet sich sehr vollständig auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salpetersäure aus. Damit man seiner Reinheit gewifs sei, mufs man nach meiner Erfahrung es wiederholt umkrystallisiren, bis die Mutterlauge sich nicht mehr bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak dunkler färbt, was man als einen Beweis dafür ansehen kann, dafs reine Berberinlösungen sich bei Zusatz eines Alkali's nicht roth färben; jede Farben-

*) Fleitmann's Analyse dieses Salzes stimmt mit den von mir erhaltenen Zahlen nicht gut überein, was nicht überraschen kann, da er es nicht in Krystallen erhielt, sondern ein schwer zu reinigendes amorphes Pulver untersuchte; seine Ansicht über die Constitution dieses Salzes ist unbefriedigend und wohl nicht richtig.

veränderung beruht offenbar entweder auf einer Verunreinigung, oder deutet auf eine Veränderung der Base hin. Salpetersaures Berberin ist die beste Quelle für die Darstellung aller anderer Berberinverbindungen; es läfst sich beliebig lange auf 100° C. erhitzen, ohne seine schöne gelbe Farbe zu verlieren, und hat in dieser Beziehung einen grofsen Vorzug vor dem chlorwasserstoffsauren Salz. Für die Analyse habe ich es noch einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, um jede Spur freier Säure wegzuschaffen. Ich fand dieses Salz sehr gut für die Analyse geeignet; letztere ergab :

C	60,15	60,18	60,21	60,17	60,22
H	4,57	4,58	4,57	4,59	4,68,

entsprechend der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HNO_6 :

	berechnet		gefunden im Mittel Perrins	Fleitmann *)
C_{40}	240	60,30	60,19	59,89
H_{18}	18	4,52	4,60	4,68
N_2	28	7,03	—	—
O_{14}	112	28,15	—	—
	398	100,00.		

Bromwasserstoffsaures Berberin läfst sich darstellen durch Zusatz von Bromkalium zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Berberin. Es scheidet sich sofort als ein gelber Niederschlag aus, welcher in reinem Wasser löslich, aber in überschüssigem Bromkalium unlöslich ist. Aus seiner Lösung in heifsem Wasser oder Weingeist krystallisirt es in gelben Nadeln, welche sich ohne Zersetzung auf 100° C. erhitzen lassen, aber eine helle Orangefarbe annehmen. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ergab sich = $C_{40}H_{17}NO_8$, HBr :

*) Fleitmann fand 59,64 und 60,15 pC. C.

	berechnet		gefunden	
C_{40}	240	57,69	57,57	57,66
H_{18}	18	4,32	4,33	4,34
N	14	3,37	—	—
O_8	64	15,39	—	—
Br	80	19,23	19,00	
	416	100,00.		

Das im leeren Raum getrocknete Salz verlor bei 100° C. 5,75 pC. Wasser, was sehr nahe 3 Aeq. entspricht.

Jodwasserstoffsaures Berberin. — Wie andere Verbindungen dieser Base bildet auch das jodwasserstoffsaure Salz kleine gelbe Krystallnadeln. Es läfst sich leicht in derselben Weise wie das vorhergehende Salz, unter Anwendung von Jodkalium an der Stelle von Bromkalium, darstellen. Das jodwasserstoffsaure Salz ist äufserst unlöslich, sowohl in reinem Wasser als in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. Bei 100° C. verliert es nicht an Gewicht, noch erleidet es Zersetzung oder Veränderung der Farbe.

Sehr verdünnte Berberinlösungen geben auf Zusatz von Jodkalium einen Niederschlag. Für die Analyse wird das Salz am Besten dargestellt durch Fällen einer schwachen Lösung von salpetersaurem Berberin in heifsem verdünntem Weingeist mittelst Jodkalium; Krystalle scheiden sich sofort aus, welche sich auf einem Filter während einiger Zeit ohne Verlust waschen lassen. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, HJ :

	berechnet		gefunden	
C_{40}	240	51,83	51,72	51,77
H_{18}	18	3,88	3,92	3,96
N	14	3,03	—	—
O_8	64	13,83	—	—
J	127	27,43	27,02	27,12
	463	100,00.		

Jodwasserstoffsaures Bijodoberberin oder Berberin-Terjodid? — Diese Verbindung bildet sich bei Zusatz eines schwachen Ueberschusses von Jod zu der wässerigen oder weingeistigen Lösung irgend eines Berberinsalzes; in weingeistiger Flüssigkeit löst sie sich beim Erwärmen, und krystallisirt in Form durchscheinender rothbrauner Prismen, welche in kaltem Alkohol und in Wasser nur äufserst wenig löslich sind; sie können als ganz unlöslich in Wasser betrachtet werden, da sie demselben keine Spur von Färbung mittheilen.

Diese Verbindung ist kein Substitutionsproduct; salpetersaures Silberoxyd scheidet rasch den ganzen Jodgehalt aus, unter Bildung von salpetersaurem Berberin. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlegung einer ziemlich langen Schichte von Kupferspähnen verbrannt. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung verliert bei 100° C. Nichts an Gewicht. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{40}H_{17}NO_8J_2, HJ$:

berechnet			gefunden	
C_{40}	240	33,47	33,56	33,43
H_{18}	18	2,51	2,57	2,58
N	14	1,95	—	
O_8	64	8,93	—	
J_3	381	53,14	53,36	
	717	100,00.		

Ich habe die von Anderson für die Terjodide des Codeïns und des Papaverins, mit welchen diese Verbindung analog ist, angenommene Nomenclatur beibehalten; vielleicht ist die von mir vorgeschlagene Bezeichnung die richtigere, und ich gebe ihr den Vorzug; aber wie bereits Anderson bemerkt hat : die rationelle Constitution dieser Verbindungen ist dunkel.

Ich habe nun noch eine merkwürdige Verbindung von Jod mit Berberin zu beschreiben, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit dem als Herapathit bezeichneten Chininsalz hat. Wird eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium zu der Lösung irgend eines Berberinsalzes in heifsem Weingeist gesetzt, *und jeder Ueberschufs von Jod sorgfältigst vermieden*, so zeigt sich die neue Substanz rasch in Form glänzender grüner Flittern, deren Menge in dem Mafse, als die Flüssigkeit abkühlt, zunimmt; sie sind immer begleitet von Krystallen von jodwasserstoffsaurem Berberin oder von dem zuletzt beschriebenen rothen Salz, und ich habe noch keine Darstellungsmethode ausfindig machen können, bei welcher diese Beimischung gänzlich vermieden wäre. Die Bildung dieser neuen Substanz läfst sich sehr gut als Erkennungsmittel für das Berberin benutzen, und sehr kleine Mengen dieser Base lassen sich mittelst dieser Reaction nachweisen. Die neue Substanz scheint immer dann aufzutreten, wenn jodwasserstoffsäurehaltige Jodtinctur zu der Lösung eines Berberinsalzes in heifsem schwachem Weingeist gesetzt und jeder Ueberschufs von Jod sorgfältigst vermieden wird; rasches Schütteln scheint ihre Bildung zu befördern, und die Anwesenheit jeder Verunreinigung dafür hinderlich zu sein. Wie Herapathit sieht auch diese neue Substanz sehr ähnlich aus wie Theilchen von den Flügeldecken der Canthariden und wie Murexid; unter dem Mikroscop erscheint sie als bestehend aus mannichfach gestalteten Krystallen, welche aber alle von einem rhombischen Prisma ableitbar zu sein scheinen; die gröfseren Krystalle sind ganz undurchsichtig; viele unter den kleineren sind aber genügend dünn, um Licht hindurchzulassen, welches mit rothbrauner, manchmal in's Violette ziehender Färbung hindurchgeht; aber dieses Licht ist vollständig polarisirt, und die neue Substanz gleicht also

auch in dieser Beziehung dem ihr in den optischen Eigenschaften offenbar ähnlichen Herapathit.

Ich erhielt diese Verbindung mit der geringsten Beimengung von jodwasserstoffsaurem Salz und in den gröfsten Krystallen durch Erhitzen einer mit Jodäthyl versetzten Lösung von Berberin in 90procentigem Alkohol in einem starken Glasgefäfse auf 100° C.; bei dem Abkühlen bilden sich Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin, aber diese Krystalle werden, wenn 1 bis 2 Stunden lang dem vollen Sonnenschein ausgesetzt, zu dem eben in Rede stehenden grünen Salz. Wenn die Umwandlung vollständig vor sich gegangen zu sein scheint, mufs das Gefäfs aus dem Sonnenlicht entfernt werden, weil sich sonst die Krystalle weiter zu dem vorhin beschriebenen rothen Salz umwandeln. - Statt des directen Sonnenlichtes kann auch mehrtägiges Aussetzen an diffuses Tageslicht angewendet werden; aber trotz aller Vorsicht habe ich noch nicht die Verbindung frei von fremdartigen Krystallen erhalten können. Es ist nicht leicht einzusehen, wefshalb die Operation unter Anwendung von Jodäthyl bessere Resultate giebt als die anderen Verfahren; vermuthlich kommt dabei das allmälige Freiwerden von Jod in Betracht. Ich habe auf diese Art Krystallplättchen von 1/5 Zoll Länge und etwa der halben Breite erhalten, welche natürlich vollkommen undurchsichtig waren. Aus der Flüssigkeit genommen und zur Beseitigung von anhängendem Jod mit schwachem Weingeist abgewaschen, haben sie eine schwärzlich-grüne Farbe mit schönem Metallglanz; sie geben ein fast schwarzes Pulver, welches sich bei 100° C. nicht zersetzt.

Ich bin geneigt zu glauben, dafs diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung hat wie das rothe Salz, und nur in der Molecular-Aneinanderlagerung von demselben verschieden ist; gewifs ist, dafs die Umwandlung der grünen Verbindung in jodwasserstoffsaures Bijodberberin und umgekehrt

mit der gröfsten Leichtigkeit vor sich geht. Salpetersaures Silberoxyd scheidet das Jod ebenso leicht, und ebenso unter Bildung von salpetersauren Berberin aus.

Eine Analyse ergab 35,65 pC. Kohlenstoff und 2,78 pC. Wasserstoff, welche Zahlen, unzweifelhaft in Folge der Anwesenheit von etwas jodwasserstoffsaurem Berberin, etwas zu hoch sind. Eine Jodbestimmung gab mir eine etwas unter der theoretisch zu erwartenden liegende Zahl. Einen mir erheblich scheinenden Grund, wefshalb diese Verbindungen richtiger als jodwasserstoffsaures Bijodoberberin, wie als Berberin-Terjodid zu bezeichnen sein möchten, giebt die Beobachtung, dafs die grüne Verbindung nicht bei Anwesenheit einer die Jodwasserstoffsäure zersetzenden Substanz, z. B. von salpetriger Säure, entsteht; die Anwesenheit von gewöhnlichem Salpeteräther, welcher immer freie salpetrige Säure enthält, verhindert gänzlich ihre Entstehung.

Die vorstehenden analytischen Resultate werden, wie ich denke, als hinreichender Beweis dafür betrachtet werden, dafs die von mir für das Berberin vorgeschlagene Formel die richtige ist, und es mufs also die frühere Ansicht, dafs diese Base 42 Aeq. Kohlenstoff enthalte, verlassen werden.

Was die chemische Constitution des Berberins betrifft, so habe ich weiter keine Bemerkung zu machen, aufser, dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl nur Bildung von jodwasserstoffsaurem Salze vor sich geht. Ich erhielt keine äthylirte Verbindung; aber die Substitutionsproducte des Berberins verdienen noch genaue Untersuchung. Fleitmann erwähnt einer Schwefelverbindung; ich glaube, dafs mehr als eine solche existiren, und dasselbe läfst sich bezüglich der Einwirkung von Salpetersäure, Brom, Chlor u. s. w. sagen. Fleitmann hat, was man die Endwirkung der Salpeter-

säure nennen kann, beschrieben; aber es scheinen noch einige intermediäre Producte zu existiren, welche zu untersuchen bleiben.

Ueber die Umwandlung der Aconitsäure durch Natriumamalgam;

von *Dessaignes* *).

In seiner schönen Arbeit über die organischen Säuren hat uns Kekulé gelehrt, dafs die Itaconsäure und die Citraconsäure in Berührung mit Natriumamalgam sich mit diesem Metall ohne Entwickelung von Wasserstoff und unter Bildung von Pyroweinsäure vereinigen; ebenso wie die ihnen homologen Säuren, die Fumarsäure und die Maleïnsäure sich bei gleicher Einwirkung zu Bernsteinsäure umwandeln. Ich habe vor einigen Jahren gefunden, dafs die Aconitsäure, welche als zweibasische Säure betrachtet mit der Fumarsäure und der Maleïnsäure isomer wäre, wie diese Säuren der Bernsteinsäure-Gährung fähig ist.

Erleidet die Aconitsäure durch die Einwirkung von Natrium dieselbe Umwandlung? Auf den ersten Blick zu urtheilen, scheint dieses nicht der Fall zu sein, denn eine Auflösung dieser Säure, welcher man Natriumamalgam zusetzt, giebt ein lebhaftes Aufbrausen, welches sehr langsam wird wenn die Säure neutralisirt ist. Ich liefs die Einwirkung während einiger Tage andauern, wobei ich von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure zusetzte; dann wurde die Flüssigkeit, nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure, zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde mit Alkohol

*) Compt. rend. LV, 510.

ausgezogen, aus der so erhaltenen Lösung der Alkohol im Wasserbade verjagt und der hierbei bleibende Rückstand mit Aether behandelt.

Ich erhielt auf diese Art eine Säure, welche weder Aconitsäure noch Bernsteinsäure ist, obgleich sie diesen beiden Säuren, und namentlich der letzteren, in gewissen Eigenschaften nahe kommt. Sie ist leichter löslich in Wasser als die Aconitsäure; 100 Th. Wasser lösen 18,62 Th. des letzteren Körpers bei 13°; 100 Th. Wasser lösen 40,52 Th. des ersteren Körpers bei 14°. Die von mir erhaltene Säure krystallisirt selbst aus der gesättigten Lösung erst nach längerer Zeit; sie bildet strahlige Scheiben, deren einzelne Krystalle erheblich viel dicker als die der Aconitsäure sind; sie schmilzt bei 155° und beginnt erst oberhalb 200° sich zu färben; bei dem Erkalten krystallisirt sie erst nach einiger Zeit; in einem Probirröhrchen rasch erhitzt giebt sie ein weifses Sublimat und läfst sie einen geringen braunen Rückstand. Sie kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden; sie gleicht in dieser Beziehung der Bernsteinsäure, aber nicht der Aconitsäure, welche hierbei unter Entwickelung röthlicher Dämpfe zersetzt wird.

Diese beiden Säuren geben im freien Zustand keinen Niederschlag mit den salpetersauren Salzen von Silberoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd, noch mit Chlorbaryum, Chlorcalcium oder Eisenchlorid. Die Aconitsäure giebt einen Niederschlag mit Chlorzink und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul; die neue Säure giebt mit diesen Reagentien nur dann einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind. Die Lösungen der beiden Säuren geben, wenn mit Ammoniak unvollständig neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag. Das Silbersalz der neuen Säure ist zuerst flockig; es wird nach einigen Stunden dichter

und etwas körnig, ohne jedoch deutlich krystallinische Beschaffenheit anzunehmen. Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid in derselben Weise einen Niederschlag, wie das aconitsaure Ammoniak.

Die Bernsteinsäure ist darin von der neuen Säure verschieden, dafs sie selbst im freien Zustande mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag giebt und dafs ihr neutrales Natronsalz leicht krystallisirt, was für das Natronsalz der neuen Säure nicht der Fall ist. Das neutrale Ammoniaksalz der sublimirten neuen Säure giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag; in dieser Beziehung stellt sich die neue Säure der Bernsteinsäure näher und entfernt sie sich von der Aconitsäure.

Die Analyse der freien Säure ergab mir 40,28 pC. Kohlenstoff und 4,49 pC. Wasserstoff. Das Silbersalz hinterliefs beim Glühen 64,82 pC. Silber. Diese Zahlen stimmen nicht ganz mit denjenigen überein, welche sich nach den der neuen Säure am Wahrscheinlichsten zukommenden Formeln: $C_{12}H_{16}O_{12}$ und $C_{12}H_{18}O_{12}$ berechnen; wegen dieses Mangels an Uebereinstimmung habe ich die vorstehenden Resultate, welche ich schon vor einigen Monaten gefunden hatte, nicht bereits früher veröffentlicht. Aber ich habe jetzt erfahren, dafs Kekulé in dem letzten Hefte der Annalen der Chemie *) ankündigt, dafs er die Aconitsäure der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen hat, ohne jedoch in Einzelheiten bezüglich der Resultate seiner Untersuchungen einzugehen. Ich glaube somit Nichts Besseres thun zu können, als diesem geschickten Chemiker die vollständige Untersuchung dieser Reaction zu überlassen; und ich habe gedacht, dafs es mir erlaubt sei, meine eigenen Beobachtungen, so unvollkommen dieselben auch sind, zu veröffentlichen.

---

*) Vgl. diesen Supplementband S. 110. *D. R.*

Ueber das Hydroberberin;

von *H. Hlasiwetz* und *H. v. Gilm.*

Mit diesem Namen bezeichnen wir ein neues Alkaloïd, welches der Eine von uns aus dem Berberin erhalten hat.

Wir ergänzen im Nachstehenden das, was im CXXII. Band, S. 256 dieser Annalen vorläufig darüber mitgetheilt ist.

Darstellung. — Man bringt in einen geräumigen Kolben 6 Theile Berberin, 100 Theile Wasser, 10 Theile rectificirte Schwefelsäure, 20 Theile Eisessig, eine reichliche Menge granulirtes Zink und darauf einige Stücke Platinblech.

Der Kolben wird mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden und sein Inhalt zum Sieden erhitzt. (Der Zusatz von Essigsäure dient dazu, das sich bildende schwefelsaure Berberin schnell in Lösung zu bringen, wozu die angewendete Wassermenge allein nicht genügen würde.)

Die anfangs dunkelgoldbraune, stark schäumende Flüssigkeit wird unter den Einflufs des sich entwickelnden Wasserstoffs allmälig lichter und entfärbt sich, während der Schaum immer kleinblasiger und weifser wird, bis zum lichten Weingelb. In diesem Zeitpunkte findet man häufig kleine weifsliche Krystalle ausgeschieden, die das Zink theilweise incrustiren und schon aus der neuen Verbindung bestehen. Ohne ihre Bildung abzuwarten, die mit von der Concentration der Flüssigkeit abhängt, kann man sich an die Farbe derselben halten, und die Reaction unterbrechen, wenn sie nicht mehr lichter wird, was nach 1 bis 2 Stunden Siedens der Fall sein wird.

Wir haben meistens in mehreren Kolben zugleich gearbeitet, davon jeder mit 6 Grm. Berberin beschickt war.

Man filtrirt, wenn nöthig, die Flüssigkeiten in ein Becherglas, löst, falls sie vorhanden waren, die krystallinischen Ausscheidungen in ein wenig sehr verdünnter Schwefelsäure, und versetzt nach dem Abkühlen mit einem Ueberschufs von Ammoniak. Man erhält, während sich das Zinkoxyd gröfstentheils im Ueberschufs desselben löst, einen voluminösen, flockigen, gelblich-weifsen Niederschlag der neuen Base, den man abfiltrirt, mit Wasser gut auswascht, in gelinder Wärme trocknet, dann zerreibt und mit Alkohol wiederholt auskocht.

Das Auskochen mufs wegen der Schwerlöslichkeit der Base anhaltend sein, und man führt es am Besten in Kolben aus, die mit einem Kühlapparat versehen sind.

Die alkoholischen Auszüge (namentlich der erste) sind noch sehr gefärbt, scheiden aber schon während des Filtrirens einen Theil der Base in Krystallen aus.

Beim Stehen und Verdunsten erhält man die Hauptmenge derselben; nur ein kleiner, sehr unreiner Theil bleibt in den Mutterlaugen.

Statt der Fällung mit Ammoniak bedienten wir uns später mit gröfserem Vortheil der Methode, die von der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure erhaltene filtrirte Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von gesättigter Kochsalzlösung zu versetzen, wodurch die Base in der Form der salzsauren Verbindung fast quantitativ als ein sehr schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird.

Abgespült und abgeprefst wird er in siedendem Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zersetzt. Die aus der abgekühlten Lauge herausgefallenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Bringt man in eine siedende Berberinlösung Natriumamalgam, so wird nach hinlänglich andauernder Einwirkung die Flüssigkeit ziemlich vollständig entfärbt.

Dafür hat sich aus derselben gelbgefärbtes, unreines Alkaloïd ausgeschieden, ein anderer Theil haftet an den Kolbenwänden. Die Flüssigkeit davon abfiltrirt enthält nach der Operation nur Spuren organischer Substanz.

Durch Auflösen des Ausgeschiedenen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren kann man dasselbe reinigen.

Vortheile für die Darstellung gröfserer Mengen hat dieses Verfahren gar keine. Abgesehen von seiner gröfseren Kostspieligkeit liefert es ein gefärbtes, schwer zu reinigendes Präparat.

Die Reinigung des gesammten Rohproductes haben wir mit dem verhältnifsmäfsig besten Erfolg durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erzielt. Entfärbungsversuche desselben oder seiner Salze mit Kohle führen weniger gut zum Ziele.

Auch andere Lösungsmittel als Alkohol sind nicht eben empfehlenswerth. Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen zwar viel leichter als Alkohol, allein sie lösen auch ebenso wie dieser einen nicht unbeträchtlichen Theil der verunreinigenden gelbfärbenden Substanzen und haben darum wenig Vortheil; zudem ist die Arbeit mit gröfseren Mengen Schwefelkohlenstoff nicht bequem und aus Chloroform krystallisirt die Substanz sehr langsam.

Wir haben nach dem Verfahren, die Base als salzsaures Salz zu fällen, zwar nicht die berechnete, aber doch mehr als drei Viertel der angewandten Menge Berberin an neuer Base erhalten.

Eigenschaften. — Sie krystallisirt aus heifsen alkoholischen Lösungen entweder in kleinen diamantglänzenden körnigen Krystallen, oder längeren flachen Nadeln, die nach oftem Umkrystallisiren ganz farblos sind, gemeiniglich aber einen gelblichen Stich behalten. Die beiden Formen gehören zum monoklinoëdrischen System.

Man beobachtet, dafs eine anfangs ganz ungefärbte Lösung der reinsten Substanz beim längeren Kochen oder beim Stehen an der Luft eine gelbliche bis citronengelbe Farbe annimmt.

Das Färbende geht zum Theil mit in die anschiefsenden Krystalle ein, und längeres Verweilen der letzteren an Luft und Licht hat gleichfalls einen färbenden Einflufs darauf.

Löst man nadelförmig kystallisirte Base in heifsem Alkohol und läfst die Flüssigkeit sehr langsam in lose verschlossenen Kolben krystallisiren, so verwandelt sie sich in solidere körnige Krystalle, die unter diesen Umständen die Gröfse eines kleinen Hanfkorns erreichen können und unter der Loupe sehr regelmäfsig ausgebildete Formen zeigen.

Auch aus Chloroform, das man freiwillig verdunsten läfst, erhält man schön ausgebildete Krystalle.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Basis mit gelbgrüner Farbe, die allmälig dunkler wird. Ein Krystall Chromsäure hinzugebracht verwandelt sie bald in Rothbraun.

Mit den Säuren verbindet sie sich leicht zu meistens gut krystallisirten Salzen, deren wichtigste wir weiter unten beschreiben. Aus der Lösung eines Salzes fällt Kali oder Ammoniak die Base in weifsen käsigen Flocken, die ganz unlöslich in Wasser sind. In heifsen Flüssigkeiten backt der Niederschlag pflasterartig zusammen.

Die Krystalle verlieren beim Trocknen nichts an Gewicht und enthalten kein Krystallwasser.

Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,290 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,7518 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

II. 0,296 Grm Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,7548 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

III. 0,266 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,155 Grm. Wasser.

IV. 0,272 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,706 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

V. 0,3178 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 11,6 CC. Stickstoff bei 710,6^{mm} B. und 14° C.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70,70	70,59	70,53	70,78	—
H	6,51	6,48	6,47	6.53	—
N	—	—	—	—	4,14

Wir berechnen hieraus in Uebereinstimmung mit den Analysen der weiter unten beschriebenen Salze die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, welche verlangt

C_{20}	240	70,79
H_{21}	21	6,19
N	14	4,13
O_4	64	18,89

Da wir uns überzeugt haben, dafs bei der Bildung der neuen Base aus dem Berberin kein zweites wesentliches Product auftritt, so mufs die Beziehung zu demselben eine sehr einfache sein : Der Wasserstoff konnte nur reducirend gewirkt haben, oder er mufste additionell aufgenommen worden sein.

Keine dieser Annahmen aber liefs sich aufweisen, wenn eine der bisher für das Berberin aufgestellten Formeln richtig war.

Fleitmann *) hatte dafür $C_{42}H_{18}NO_9$; Henry **)

*) Annal. Ch. Pharm. LIX, 160.

**) Ebendaselbst CXV, 132.

$C_{42}H_{19}NO_{10}$ gegeben. Stas *) hat als den Henry'schen Zahlen entsprechender $C_{44}H_{19}NO_{10}$ ausgerechnet.

Wir haben daher gesucht, von der Formel unserer Base ausgehend, auf die des Berberins zurückzuschliefsen, und es fand sich, dafs besser als die vorstehenden, auf die vorhandenen Analysen der Berberinverbindungen die Formel $C_{20}H_{17}N\Theta_4$ pafst, die sich von der unseren um — H_4 unterscheidet, so dafs wir der neuen Base den Namen Hydroberberin geben zu dürfen glaubten.

Die analysirten Berberinverbindungen sind so zahlreich, dafs wir neue Analysen nicht anzustellen brauchten.

Da, wo die gefundenen Zahlen nicht ohne Weiteres entsprechen, fügen sie sich der Formel sogleich, wenn man die Annahme macht, dafs die Substanzen noch Wasser einschliefsen, und wir haben uns durch Versuche überzeugt, dafs das vollkommene Austrocknen dieser Verbindungen sehr langsam von Statten geht.

Wir schalten daher unserer Mittheilung die Analysen der Berberinverbindungen verglichen mit der neuen Formel in der Anmerkung ein **).

---

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1859, 402.

**) *Berberin* $C_{40}H_{17}NO_8 + HO$ *)

	berechnet	Henry	
C	69,76	69,58	69,42
H	5,28	5,31	5,33

*) Um Brüche in den Formeln zu vermeiden ist hier C = 6 angenommen.

Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 + 2\,HO$

	berechnet	Fleitmann
C	67,99	67,85
H	5,38	5,67

Dazu müssen wir bemerken, dafs kürzlich auch J. Dyson Perrins dieselbe dafür gefunden hat. Die Arbeit dieses Chemikers ist zuerst (im Auszuge) im Centralblatt vom

---

Salzsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . HCl$) + HO

	berechnet	Fleitmann
C	63,07	62,81
H	4,99	5,44
Cl	9,33	9,01

Platindoppelsalz $C_{40}H_{17}NO_8 . HCl + PtCl_2$

	berechnet	Fleitmann		Henry		Perrins
C	44,35	44,44	44,35	44,26	44,49	44,33
H	3,33	3,42	3,58	3,66	3,48	3,41
N	2,59	—	—	—	—	2,80
Pt	18,22	18,11	—	17,89	17,90	18,21

Golddoppelsalz $C_{40}H_{17}NO_8 . HCl + AuCl_3$

	berechnet	Henry	Perrins	
C	35,57	35,50	35,50	35,50
H	2,67	2,94	2,71	2,76
Au	29,41	27,75 (?)	29,34	29,18

Bromwasserstoffsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 + HBr$.

	berechnet	Perrins	
C	57,69	57,57	57,66
H	4,32	4,38	4,34
Br	19,00	19,00	—

Bromwasserstoffsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . HBr$) + HO

	berechnet	Henry	
C	56,47	56,87	56,26
H	4,56	4,78	4,97
Br	18,82	18,16	—

Jodwasserstoffsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . HJ$

	berechnet	Henry	Perrins	
C	51,83	51,59	51,72	51,77
H	3,88	4,23	3,92	3,96
J	27,43	25,71	27,02	27,12

3. December 1862 (Seite 890) erschienen (vgl. S. 171 dieses Heftes; *D. R.*). Der eine von uns hat schon im September desselben Jahres auf der Naturforscherversammlung in Carlsbad die Resultate dieser Untersuchung vorgetragen.

Jodwasserstoffsaures Bijodberberin $C_{40}H_{17}NO_8J_2 . HJ$

	Berechnet	Perrins	
C	33,47	33,85	33,48
H	2,51	2,57	2,58
J	53,14	53,36	—

Salpetersaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . NO_5 . HO$

	berechnet	Fleitmann		Henry		Perrins
C	60,30	60,15	59,64	59,09	59,44	60,19
H	4,52	4,75	4,62	4,85	4,84	4,60

Chlorsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . ClO_5 . HO$

	berechnet	Fleitmann
C	57,21	57,02
H	4,29	4,29

Schwefelsaures Berberin $(C_{40}H_{17}NO_8 . S_2O_6 . 2\,HO)$

	berechnet	Fleitmann		
C	55,42	55,58	55,49	55,14
H	4,38	4,64	4,64	4,52
S_2O_6	18,47	17,90	18,08	—

Berberinsilberhyposulfit $(C_{40}H_{17}NO_8 . HO . S_2O_2) + AgO . S_2O_2$

	berechnet	Perrins	
C	43,16	42,92	43,20
H	3,23	3,22	3,24
S	11,51	11,47	—
Ag	19,42	19,47	19,42

Chromsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 + Cr_2O_6$

	berechnet	Fleitmann
C	55,09	54,65
H	3,90	4,12
Cr_2O_6	23,09	22,15

Verbindungen der Hydroberberins.

Salzsaures Hydroberberin. — Krystalle von Hydroberberin, die man auf einem Uhrglase ausgebreitet unter eine Glocke bringt, unter welcher sich salzsaures Gas entwickelt,

---

Chromsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . Cr_2O_6$) + HO

	berechnet	Perrins	
C	53,80	53,54	53,87
H	4,04	4,00	4,07
Cr_2O_6	17,43	17,43	17,44

Blausaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . C_2NH$) + HO

	berechnet	Henry
C	67,71	66,93
H	5,12	5,22
C_2N	7,00	6,22

Blausaures Nitroberberin $C_{40}\binom{NO_4}{H_{16}}NO_8 . C_2NH$

	berechnet	Henry
C	60,57	60,35
H	4,32	4,80

Schwefelblausaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 + C_2NHS_2$) + 1½ HO

	berechnet	Henry
C	61,84	61,85
H	4,78	4,64
S	7,85	8,10

Oxalsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . C_4H_2O_8$) + HO

	berechnet	Henry
C	60,82	60,78
H	4.60	4,67

Bernsteinsaures Berberin ($C_{40}H_{17}NO_8 . C_8H_6O_8$) + HO

	berechnet	Henry
C	62,20	61,99
H	5,18	5,80

zerfallen nach einiger Zeit zu einem weifsen Pulver von salzsaurer Base. Trägt man dasselbe in heifses Wasser ein, so löst es sich auf und die Lösung krystallisirt nach kurzem Stehen in schönen kleinen blättchenförmigen Krystallen.

Anderentheils löst sich Hydroberberin in verdünnter warmer Salzsäure leicht auf. Die Lösung hat die Eigenschaft, nach dem Auskühlen zu einer Gallerte zu erstarren, in der sich beim Stehen nach und nach Krystalle bilden, bis sie sich endlich gänzlich in solche verwandelt hat. Das Salz ist sehr krystallisationsfähig und braucht ansehnliche Mengen Flüssigkeit zur Lösung.

Alkohol löst es leichter als Wasser, und zur Erzielung gröfserer Krystalle ist es zweckmäfsig, die Base in salzsäurehaltigem Alkohol zu lösen, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung zu versetzen, dann zu erhitzen und zu filtriren. Man erhält es in dieser Weise als kleine farblose monoklinoëdrische Tafeln, aus concentrirterer Flüssigkeit in Warzen, beim Vermischen einer Lösung der schwefelsauren Base mit einer Lösung von Kochsalz als weifsen krystallinischen Niederschlag.

Weinsaures Berberin $(C_{40}H_{17}NO_8 . C_8H_6O_{12}) + HO$

	berechnet	Henry	
C	58,29	58,60	57,69
H	4,85	4,99	5,18

Pikrinsaures Berberin $C_{40}H_{17}NO_8 . C_{12}H_3N_3O_{14}$

	berechnet	Henry
C	55,31	54,83
H	3,54	3,93

Jodwasserstoffsaures Aethylberberin $C_{40}\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H_{16}\end{matrix}\right)NO_8 . HJ$

	berechnet	Henry
C	53,77	53,48
H	4,47	4,91

0,2834 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,157 Grm. Wasser.

0,3259 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1244 Grm. Chlorsilber.

0,3155 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1152 Grm. Chlorsilber.

$C_{20}H_{21}NO_4 . HCl$		berechnet	gefunden	
C_{20}	240	63,91	63,70	—
H_{22}	22	5,85	6,12	—
N	14	—	—	—
O_4	64	—	—	—
Cl	35,5	9,45	9,44	9,03
	375,5.			

Salzsaures Hydroberberin-Platinchlorid. — Eine Lösung der salzsauren Base wird von Platinchlorid reichlich gefällt. Löst man Hydroberberin in salzsäurehaltigem Alkohol, fällt mit überschüssigem Platinchlorid aus und erhitzt, so löst sich der Niederschlag bald auf und fällt dann aus der auskühlenden Flüssigkeit orangegelb, körnig, krystallinisch nieder. Ebenso erzielt man deutliche Krystalle durch Vermischen siedender Lösungen der salzsauren Base in Alkohol und von Platinchlorid, so dafs in der Hitze die Flüssigkeit klar ist und erst beim Erkalten krystallisirt.

Das krystallisirte Salz ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich; leichter löst es sich, wenn man den zur Lösung bestimmten Alkohol mit Salzsäure ansäuert.

0,287 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,4624 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

0,3941 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0715 Grm. Platin.

0,3910 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0709 Grm. Platin.

$\Theta_{20}H_{21}N\Theta_4 . HCl + PtCl_2$		berechnet	gefunden	
Θ_{20}	240	44,03	43,93	—
H_{22}	22	4,04	4,44	—
N	14	—	—	—
Θ_4	64	—	—	—
Pt	98,5	18,07	18,14	18,13
Cl_3	106,5	—	—	—
	545,0.			

Jodwasserstoffsaures Hydroberberin. — Beim Vermischen von Lösungen der schwefelsauren Base und Jodkalium fällt das sehr schwerlösliche Salz als weifser krystallinischer Niederschlag.

Besser ausgebildete Krystalle erhält man, wenn man sehr verdünnte Lösungen beider Salze siedend zusammenbringt, so dafs in der Hitze alles gelöst bleibt und erst beim Auskühlen eine langsame Krystallisation eintritt.

Meistens findet man es dann körnig oder drusig verwachsen, farblos oder schwach gelblich, in kaltem Wasser äufserst schwerlöslich.

0,2879 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,5416 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

0,331 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1677 Grm. Jodsilber.

$\Theta_{20}H_{21}N\Theta_4 . HJ$		berechnet	gefunden
Θ_{20}	240	51,37	51,30
H_{22}	22	4,71	5,02
N	14	—	—
Θ_4	64	—	—
J	127	27,19	27,37
	467.		

Das *bromwasserstoffsaure Salz* entsteht wie das vorige und gleicht demselben in seinen äufseren Eigenschaften und seinen Löslichkeitsverhältnissen.

Salpetersaures Hydroberberin. — Das Sättigen oder Lösen der Base in alkoholischer oder wässeriger sehr ver-

dünnter Salpetersäure liefert dieses Salz, welches sehr schwerlöslich und darum sehr krystallisationsfähig ist, zwar leicht, allein weil die weitergehende Wirkung der freien Salpetersäure nicht hintanzuhalten ist, selten ganz rein und farblos.

Es ist vorzuziehen, sehr verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Salz der Base und salpetersaurem Natron heifs zu vermischen, die bald herausfallenden schönen irisirenden Blättchen (rhombische Tafeln) mit kaltem Wasser zu waschen und in gelinder Wärme zu trocknen.

Das Salz erscheint dann völlig farblos und läfst sich in zusammenhängenden silberglänzenden Lamellen von Papier ablösen.

0,2921 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,641 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser.

0,306 Grm. Substanz gaben 19,5 CC. Stickstoff bei 704,9^{mm} Bar. und 15° C.

$C_{20}H_{21}NO_4 . NHO_3$		berechnet	gefunden
C_{20}	240	59,70	59,85
H_{22}	22	5,47	5,81
N_2	28	6,96	7,02
O_7	112	—	—
	402.		

Schwefelsaures Hydroberberin. — Die Base löst sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht und verbindet sich damit in drei Verhältnissen.

a) Bringt man in die ganz verdünnte Säure einen Ueberschufs von Base, so dafs auch in der Hitze noch ein Theil derselben ungelöst bleibt, so krystallisirt die *sauer* reagirende, filtrirte Flüssigkeit in feinen haarförmigen, um einen Mittelpunkt gruppirten Krystallen, Büschel und Drusen bildend, die die ganze Flüssigkeit erstarren machen, durch Leinwand abgeprefst und mehrmals umkrystallisirt farblos sind, und sich leicht auch in kaltem Wasser lösen. An der Luft ge-

trocknet bilden sie eine unansehnliche Masse, die nicht ohne zu vergilben in die Wärme gebracht werden kann.

Die Krystalle enthalten Wasser, welches zum Theil schon beim Liegen entweicht, leichter noch über Schwefelsäure, völlig bei 100 bis 110°, so dafs, weil man den Verlust den man bei gewöhnlicher Temperatur erhält im Aeufseren nicht wahrnehmen kann, die Bestimmungen schwer übereinstimmend zu erhalten sind.

Läfst uns auch die Entstehungsweise dieses Salzes glauben, dafs es das *neutrale* sei, so können wir es doch durch die Analysen nicht unbedingt beweisen, denn diese ergaben uns stets einen Ueberschufs an Schwefelsäure, und demgemäfs weniger Kohlen- und Wasserstoff als die Formel verlangt, und wir haben durch wiederholtes Umkrystallisiren und Digeriren der Lösung mit freier Base den Erfolg nicht erzielt, es von diesem und seiner sauren Reaction auf Lackmus zu befreien. Der Grund der geringen Uebereinstimmung der Analysen mag sein, dafs das Salz leicht eine Beimischung der zweiten Schwefelsäureverbindung einschliefsen kann, und wir haben auch beobachtet, dafs manchmal zwischen den feinen verfilzten Nadeln einige etwas solidere Kryställchen eingebettet waren, deren Trennung durch Krystallisation allein leicht unvollkommen sein konnte.

Die Formel des Neutralsalzes $2\,(C_{20}H_{21}NO_4)\,.\,SH_2O_4$ verlangt

C	61,85
H	5,66
SO_3	10,30

Wir erhielten von der getrockneten Substanz verschiedener Bereitung :

C	59,75	60,16	59,48		
H	6,10	5,80	5,84		
SO_3	12,68	11,21	12,64	11,79	11,68

b) Ueberläfst man eine Lösung von Hydroberberin in verdünnter Schwefelsäure, die einen kleinen Ueberschufs der letzteren enthält, dem freiwilligen Verdunsten, so schiefsen allmälig äufserst regelmäfsig ausgebildete glashelle Krystalle an, die bei genügender Menge Substanz leicht einen halben Zoll im Durchmesser erreichen können. Es sind Rhomboëder, welche in ihrer Abmessung dem Würfel sehr nahe stehen, deren krystallinische Massen nach den Flächen des Rhomboëders sehr vollkommen spaltbar sind.

Aus der Flüssigkeit genommen, abgespült und an der Luft getrocknet wird dieses schöne Salz bald matt und bekommt eine Menge feiner Risse, verwittert in gelinder Wärme und bröckelt dann leicht auseinander. In Wasser geworfen bringen solche verwitterte Krystalle ein zischendes Geräusch hervor. Die getrocknete Substanz ist electrisch, citronengelb, wird bei Temperaturen über 100° immer dunkler, schmilzt zu glasig erstarrender Masse, verliert an Gewicht und wird endlich fast ganz unlöslich in Wasser.

Sehr bemerkenswerth ist, dafs das Salz nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus solcher Lösung schiefsen die Krystalle des Salzes a an.

Da sich das Verhältnifs von Säure und Base bei der Darstellung nur zufällig genau treffen läfst, so erhält man häufig Krystalle beider Arten von Salzen, von denen übrigens b meistens zuerst anschiefst und seiner grofsen Formen wegen leicht von dem anderen mechanisch getrennt werden kann. Wir fanden für dasselbe eine Zusammensetzung, die es als *Doppelverbindung des neutralen und sauren Salzes* erscheinen läfst.

0,314 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,666 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

0,297 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,632 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

0,312 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1328 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,332 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,139 Grm. schwefelsauren Baryt.

$2\,(C_{20}H_{21}N\Theta_4)\,.\,SH_2\Theta_4$ / $2\,(C_{20}H_{21}N\Theta_4\,.\,SH_2\Theta_4)$		berechnet	gefunden	
C_{80}	960	58,04	57,85	58,03
H_{94}	94	5,60	6,01	5,94
N_4	56	—	—	—
Θ_{19}	304	—	—	—
$3\,S\Theta_3$	240	14,51	14,60	14,36
	1654.			

Das lufttrockene, unverwitterte Salz ist $= 4\,C_{20}H_{21}N\Theta_4\,.\,3\,SH_2\Theta_4\,.\,4\,H_2\Theta$.

Es gaben :

0,3146 Grm. Substanz 0,617 Grm. Kohlensäure und 0,168 Grm. Wasser.

0,302 Grm. Substanz 0,1146 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,340 Grm. Substanz 0,132 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,518 Grm. Substanz verloren 0,0426 Grm. Wasser.

0,3233 Grm. Substanz verloren 0,0269 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden	
C	53,51	53,48	—
H	5,90	5,93	—
$S\Theta_3$	13,37	13,01	13,32
$H_2\Theta$	8,02	8,22	8,32

c) Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines der vorigen Salze mit Schwefelsäure im Ueberschufs, so trübt sie sich milchig, oder scheidet bei gröfserer Concentration wohl auch eine harzig zähe Masse aus.

Diese sowohl, wie eine bis zur Trübung versetzte Lösung verwandelt sich nach einiger Zeit in warzig verwachsene kleine Krystalle des *sauren Salzes*.

Dieses zersetzt sich beim Auflösen in Wasser so wie das Salz b, und mufs, soll es umkrystallisirt werden, in absolutem Alkohol gelöst werden.

0,2587 Grm. Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0,519 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

0,256 Grm. Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0,514 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

0,3471 Grm. Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0,1888 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,420 Grm. Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.

$C_{20}H_{21}NO_4 . SH_2O_4$		berechnet	gefunden	
C_{20}	240	54,92	54,71	54,75
H_{28}	28	5,26	5,58	5,64
N	14	—	—	—
O_5	80	—	—	—
SO_3	80	18,30	18,66	18,52
	437.			

Jodwasserstoffsaures Aethyl-Hydroberberin. — Zerriebenes Hydroberberin wurde mit einem Ueberschufs von Jodäthyl mehrere Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt.

Es hatte sich dadurch in eine halbgeflossene Masse verwandelt. Nach dem Verdunsten des Jodäthyls wurde in Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt. Es entstanden schöne feine lichtgelbe, bischelförmig verwachsene rhombische Prismen.

Aus den Mutterlaugen krystallisirte eine kleine Menge einer anderen Verbindung in viereckigen Blättchen und dunkler von Farbe. Es ist daher gut, die zuerst anschiefsenden Krystalle schnell von der Lauge zu trennen und wiederholt für sich umzukrystallisiren. Sie sind spröde, lösen sich auch in heifsem Wasser, schiefsen schnell daraus wieder an, schmecken sehr bitter und enthalten Wasser, welches bei 110° völlig entweicht.

(Von der in der Mutterlauge enthaltenen Substanz wurde nicht genug erhalten, um sie vollständig untersuchen zu können.)

0,2954 Grm. Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0,5735 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

0,2477 Grm. Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0,1165 Grm. Jodsilber.

0,2686 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren 0,0179 Grm. Wasser.

$C_{20}(H_{20} . C_2H_5)NO_4 . HJ$		berechnet	gefunden
C_{22}	264	53,33	52,95
H_{26}	26	5,25	5,52
N	14	—	—
O_4	64	—	—
J	127	25,65	25,41
	495.		

Das lufttrockene Salz enthält $2 H_2O$. Berechnet 6,77 pC. Gefunden 6,66.

Die beschriebenen Salze schienen uns zu genügen, die Formel der Base festzustellen, die übrigens noch sehr viele gut krystallisirte Verbindungen mit verschiedenen Säuren eingeht.

So bildet das *phosphorsaure Salz* schöne grofse wohlausgebildete rhombische Tafeln, das *essigsaure Salz* Tafeln und Säulen des monoklinoëdrischen Systems, die ebenfalls ansehnlich grofs werden können, das *oxalsaure Salz* kleine rhombische Tafeln; das *weinsaure Salz* schiefst in zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Nadeln an.

Regeneration des Berberins aus dem Hydroberberin. — Sie gelingt in derselben Weise, wie die Ueberführung des Harmalins in Harmin (Fritzsche).

Man löst Hydroberberin in einem Gemisch von gleichen Volumen Salzsäure und Alkohol in der Wärme, und tröpfelt dazu etwas Salpetersäure, die mit Alkohol verdünnt war.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst röthlich und erhält allmälig die Farbe einer Berberinlösung.

Beim Erwärmen tritt eine Entwickelung von rothen Dämpfen ein, die man bei Zeiten durch Abkühlen unterbrechen mufs. Dann krystallisirt aus der in eine flache Schale ausgegossenen Flüssigkeit eine ansehnliche Menge feiner gelber Nadeln, die man nach dem Abpressen aus Wasser umkrystallisirt.

Die herausgefallenen Krystalle zeigen alle äufseren Eigenschaften des salzsauren Berberins, und verhalten sich in allen Stücken in der von Fleitmann angegebenen Weise. Ihre wässerige Lösung wird von Ammoniak nicht verändert. Auf einen geringen Schwefelsäurezusatz fällt schnell aus derselben das schwer lösliche schwefelsaure Berberin in den characteristischen gelben voluminösen Nadeln heraus.

Aus dem schwefelsauren Salz wurde ferner mit Barytwasser die Schwefelsäure abgeschieden, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt, aufgekocht, filtrirt, und die goldgelbe Lösung der Krystallisation überlassen.

In kurzer Zeit erhielt man Berberin in schönen Krystallen, mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.

Behandelt man ferner eine Lösung von Hydroberberin in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so erhält man sofort, indem die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt, eine harzige gelbe Masse, die, mit Alkohol abgewaschen, nach dem Auflösen in kochendem Wasser beim Erkalten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Berberin liefert.

0,295 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,620 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

0,252 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,114 Grm. Bromsilber.

$C_{20}H_{17}NO_4$. HBr		gefunden
C	57,69	57,32
H	4,32	4,59
Br	19,00	19,25.

Mit Silberoxyd kann man daraus Berberin wiederherstellen.

Wir glauben nach dem Vorgetragenen bewiesen zu haben, dafs die anfangs hervorgehobene Beziehung des Berberins zu der neuen Base richtig ist, d. h. die Zusammensetzung der beiden Körper ausgedrückt ist durch die Formeln

$C_{20}H_{17}NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4$
Berberin	Hydroberberin.

Die Umwandlung des Berberins in das Hydroberberin fände ihres Gleichen in der kürzlich von Mendius *) beschriebenen Ueberführung der Nitrile oder Cyanverbindungen in Amine, der Blausäure in Methylamin, des Cyanäthyls in Propylamin u. s. w.

Cyanwasserstoff $CHN + H_4 = C_2H_5N$ Methylamin.

Cyanäthyl $C_3H_5N + H_4 = C_3H_9N$ Propylamin.

. .

. .

Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 + H_4 = C_{20}H_{21}NO_4$ Hydroberberin.

Ob dieser Analogie der Reaction auch vielleicht eine Analogie der Zusammensetzung entspricht, ob das Berberin ein Nitril oder eine Cyanverbindung, das Hydroberberin eine Aminbase ist, müssen weitere Versuche entscheiden.

Innsbruck, im Januar 1863.

*) Annal. Ch. Pharm. Bd. CXXI, S. 129.

Weitere Beiträge zur näheren Kenntnifs des Jods, Broms und Chlors;

von *C. F. Schönbein.*

Wie umfangreich auch unsere Kenntnifs des Verhaltens der genannten Stoffe zu den übrigen einfachen und zusammengesetzten, namentlich den unorganischen Körpern erscheinen mögen, so dürfen sie doch keineswegs als vollständig betrachtet werden. Schon vor einiger Zeit habe ich eine Reihe diese Salzbildner betreffender neuer, zum Theile sehr räthselhafter Thatsachen ermittelt, und in den nachstehenden Mittheilungen wird von weiteren Reactionen derselben die Rede sein, welche nicht minder sonderbar und beachtenswerth sind.

I. *Ueber das Jod.*

1. Hundert Raumtheile gesättigter wässeriger Jodlösung mit drei Raumtheilen (bei gewöhnlicher Temperatur) gesättigter wässeriger Sublimatlösung versetzt, liefern ein Gemisch, welches noch ziemlich stark gelbbraun gefärbt ist, deutlich nach Jod riecht, und aus dem auch Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wie aus der ziemlich rasch erfolgenden Bläuung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens erhellt, den man in einem Gefäfs über dem besagten Gemisch aufhängt. Ob nun gleich aus einem solchen Verhalten hervorzugehen scheint, dafs in unserer Flüssigkeit noch freies Jod vorhanden sei, so vermag dieselbe den mit ihr vermischten Kleister doch nicht im Mindesten mehr zu bläuen. Fügt man aber dem kleisterhaltigen Gemisch Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläuung, wie auch eine gleiche Wirkung die lös-

lichen Haloïdsalze des Chlors, Broms und Jods hervorbringen, z. B. diejenigen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Zinks, Eisens u. s. w. Die Sauerstoffsäuren und deren Salze, z. B. Schwefelsäure und Salpetersäure oder Glaubersalz und Kalisalpeter, lassen das stärkehaltige Gemisch ungefärbt. Schon 1 bis 2 pC. Sublimatlösung derjenigen des Jods beigefügt, berauben die letztere der Fähigkeit, den Kleister zu bläuen, obwohl bei diesem Mischungsverhältnisse das kleisterhaltige Gemisch bald eine violette Färbung annimmt.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dafs das Quecksilberchlorid auf die Jodlösung auch einen entfärbenden Einflufs, obwohl in schwachem Grade ausübt, wie daraus erhellt, dafs 100 Raumtheile Jodwasser 52 Raumtheile Sublimatlösung zur vollständigen Entfärbung erfordern. Selbstverständlich vermag ein solches farbloses Gemisch den Stärkekleister ebenfalls nicht mehr zu bläuen, und es tritt diese Färbung nicht einmal unter der Mitwirkung des gröfseren Theiles der löslichen Chlor- und Brommetalle ein. Verhältnifsmäfsig viel festes Chlorkalium, Kochsalz oder Bromkalium zu dem fraglichen kleisterhaltigen Gemische gefügt, verursachen jedoch bald noch eine tiefe Bläuung, wie auch die Chlor- und Bromwasserstoffsäure eine ähnliche Wirkung hervorbringen.

Wird zu der Jodlösung, welche 3 pC. Sublimatlösung enthält, verhältnifsmäfsig nur wenig Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so vermag ein solches Gemisch den Kleister auch unter Beihülfe der löslichen Chlor- oder Brommetalle nicht mehr zu bläuen, wohl aber vermittelst der Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums. Auch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods bringen sofort die stärkste Bläuung hervor, nicht so aber die Sauerstoffsäuren, z. B. SO_3 für sich allein; sie thun diefs jedoch unter der gleichzeitigen Mitwirkung der löslichen Chlor- oder Brommetalle. Auch die gelösten Hypochloride, das Brom- oder Chlorwasser verursachen bei An-

wesenheit von Chlor- und Brommetallen eine starke Bläuung, falls jene drei Substanzen nicht im Uebermafs angewendet werden. Noch ist zu erwähnen, dafs HO_2 in verhältnifsmäfsig nur kleiner Menge zu der sublimathaltigen und noch merklich stark gelbbraunen Jodlösung gefügt, diese vollständig entfärbt und geruchlos macht.

2. Aehnlich der Sublimatlösung wirkt auch diejenige des salpetersauren Quecksilberoxyds auf die wässerige Jodlösung ein; es bestehen jedoch zwischen dem Verhalten beider Quecksilbersalze einige Unterschiede, die nicht unerwähnt bleiben dürfen. Vorerst sei jedoch bemerkt, dafs die zu meinen Versuchen angewendete Quecksilberlösung 20 pC. HgO enthielt.

Hundert Gramme der gesättigten Jodlösung erfordern zu ihrer vollständigen Entfärbung nicht mehr als zwei Tropfen der besagten Quecksilbersalzlösung, woraus erhellt, dafs letztere ungleich stärker entfärbend auf das Jodwasser einwirkt, als diefs die Sublimatlösung thut. Das so erhaltene Gemisch ist vollkommen klar; es scheiden sich jedoch aus ihm nach und nach winzige Mengen Quecksilberjodids aus, bald in der gelben, bald in der rothen Modification, und nicht selten treten auch beide gleichzeitig neben einander auf, so dafs man ein Gemenge gelber und rother Kryställchen erhält.

Die durch das Quecksilbernitrat vollständig entfärbte Jodlösung bläut für sich allein den Kleister nicht im Geringsten, thut diefs jedoch augenblicklich und in auffälligster Weise unter Mitwirkung sowohl der löslichen Haloïdsalze des Chlors, Broms und Jods, als auch mit Hülfe der Wasserstoffsäuren dieser Salzbildner, während die Sauerstoffsäuren und deren Salze ohne alle Wirkung auf das kleisterhaltige Gemisch sind, wie z. B. die Schwefelsäure und das reine Glaubersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert jedoch

das Gemisch nach einigen Stunden, bei der Siedehitze des Wassers nach wenigen Minuten die Fähigkeit, mit Beihülfe der löslichen Chlormetalle den Kleister zu bläuen, während die Jodmetalle im stärksten Grade, die Brommetalle in schwächerem diese Wirkung immer noch hervorbringen, so wie auch eine Bläuung durch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, oder durch die Sauerstoffsäuren bei Anwesenheit von Chlormetallen, z. B. Kochsalz, verursacht wird.

Die durch Quecksilbernitrat entfärbte Jodlösung in ihrem frischen Zustande mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, vermag den Kleister auch bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen ebenfalls nicht mehr zu bläuen, thut diefs aber wohl noch unter Beihülfe der Jodmetalle und derjenigen Mittel, durch welche die HgCl- und HO_2-haltige Jodlösung das Vermögen wieder erhält, den Stärkekleister zu bläuen.

Schliefslich mufs ich noch bemerken, dafs die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds durchaus wie diejenige des Nitrats sich verhält, d. h. gleiche Mengen der Lösungen beider Salze von gleichem Procentgehalt an HgO auch die gleichen Mengen gesättigter Jodlösung entfärben. Auch verdient noch die Thatsache Erwähnung, dafs das Ammoniak aus der durch diese Salze entfärbten Jodlösung eine durch Färbung dem Kermes minerale gleichende Substanz niederschlägt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe und von der ich glaube, dafs sie aus einem basischen Quecksilbersalze, Quecksilberamid und Jodquecksilber zusammengesetzt sein dürfte.

3. Wird zu gesättigter Jodlösung so viel gelöstes caustisches Kali gefügt, dafs sie nicht blofs völlig entfärbt erscheint, sondern noch merklich stark alkalisch reagirt und beigemengten Kleister gänzlich ungefärbt läfst, so tritt dennoch tiefste Bläuung des Gemisches ein, wenn man demselben die

löslichen Haloïdsalze (mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers) des Chlors, Broms und Jods beifügt, wie z. B. Salmiak, Kochsalz, Brom- oder Jodkalium, wie auch die gleiche Wirkung durch Rohr- oder Traubenzucker hervorgebracht wird.

Die in der angegebenen Weise durch Kali entfärbte Jodlösung besitzt jedoch die erwähnten Eigenschaften ebenfalls nur im frischen Zustande; sie verliert dieselben nach und nach von selbst, so dafs nach 24 Stunden von ihr keine der beschriebenen Reactionen mehr hervorgebracht wird. Bei der Siedehitze des Wassers gehen diese Eigenschaften schon nach wenigen Minuten verloren, und ebenso werden sie durch Wasserstoffsuperoxyd beinahe augenblicklich zerstört.

4. Schon vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dafs die Jodmetalle überhaupt, namentlich aber das Jodkalium, einen schützenden Einflufs gegen die Einwirkung des caustischen Kali's auf das freie Jod auszuüben scheinen, und aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dafs auch das Chlorammonium in einem hohen Grade diese Eigenschaft besitze.

Wenn 100 Grm. gesättigten Jodwassers z. B. durch 0,3 Grm. einer Kalilösung nicht nur vollständig entfärbt, sondern auch noch so alkalisch werden, dafs sie das Curcumapapier sofort bräunen, also kein freies Jod mehr zu enthalten scheinen, und wenn ferner 100 Grm. der gleichen Jodlösung mit einigem Kleister vermischt 1,25 Grm. der besagten Kalilösung zu vollständiger Entbläuung bedürfen, so werden 100 Grm. unseres Jodwassers, in welchem man vorher ein Grm. Salmiak gelöst und Kleister eingemischt hatte, 20 Grm. Kalilösung zur Entfärbung der unter diesen Umständen gebildeten Jodstärke erfordern. Je reicher die mit Kleister vermischte Jodlösung an Chlorammonium ist, desto mehr mufs auch Kalilösung angewendet werden, damit das Gemisch völlig entbläut werde. Hat man z. B. 6 Grm. Sal-

miak in 100 Grm. Jodwasser gelöst, so sind zur Entfärbung der Jodstärke volle 91 Grm. Kalilösung nöthig, und selbst dieses so stark alkalische Gemisch bläut sich noch etwas beim Zufügen weiteren Salmiaks und bis zur Undurchsichtigkeit tief bei Anwendung löslicher Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dafs das Chlorammonium diesen schützenden Einflufs nicht nur gegen das Kali, sondern auch noch gegen alle übrigen alkalischen Oxyde ausübt. Werden z. B. 100 Grm. unserer Jodlösung schon durch drei Tropfen wässerigen Ammoniaks völlig entfärbt, so erfordern 100 Grm. des gleichen Jodwassers, in welchem ein Grm. Salmiak gelöst und die mit Kleister vermengt worden, zur vollständigen Entbläuung der Jodstärke 20 Grm. des wässerigen Ammoniaks und bei reicherem Salmiakgehalt der Jodlösung eine noch gröfsere Menge. Bemerkenswerth ist, dafs der Kleister für sich allein schon in sehr merklichem Grade das mit ihm vergesellschaftete Jod gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt, wie daraus hervorgeht, dafs 100 Grm. mit Kleister vermengter Jodlösung drei Grm. wässerigen Ammoniaks zur gänzlichen Entfärbung erfordern, während erwähntermafsen die gleiche Menge des reinen Jodwassers schon durch eben so viel Tropfen Ammoniak vollständig entfärbt wird.

Da alle diese Reactionen (wenigstens für mich) noch so räthselhaft sind, so scheint mir auch jede möglicher Weise darauf bezügliche Thatsache Beachtung zu verdienen, wefshalb ich hier nicht unbemerkt lassen will, dafs die Anwesenheit des Chlorammoniums wie auch des Jodkaliums und anderer löslicher Jodmetalle eine Veränderung der Farbe des Jodwassers verursacht, dessen gelbbraune Färbung dadurch in Gelb übergeht und auch heller wird, wovon man sich bei gröfseren Mengen von Jodlösung einfach so über-

zeugen kann, dafs man darin Salmiak oder Jodkalium löst und die Färbung eines solchen Gemisches mit derjenigen des reinen Jodwassers vergleicht.

Diese optische Veränderung deutet offenbar darauf hin, dafs das Chlorammonium oder die löslichen Jodmetalle gegen das in Wasser gelöste Jod auch in chemischer Hinsicht nicht völlig gleichgültig sich verhalten und diese Materien in irgend einen Verbindungszustand treten, welcher mit dem besprochenen schützenden Einflüfs der genannten Salze irgend wie zusammenhängen dürfte. Dieser Zusammenhang ist für mich um so wahrscheinlicher, als alle löslichen Haloïdsalze (diejenigen des Quecksilbers selbstverständlich ausgenommen) eine ähnliche Farbenveränderung der wässerigen Jodlösung bewirken, die gleichen Salze aber auch das Jod gegen die Einwirkung der freien Alkalien schützen, obwohl in einem viel schwächeren Grade, als diefs die löslichen Jodmetalle und der Sublimat thun. So z. B. erfordern 100 Grm. Jodlösung mit Kochsalz gesättigt und Kleister vermischt zur völligen Entbläuung der entstandenen Jodstärke dreimal so viel Kalilösung als die gleiche Menge des reinen kleisterhaltigen Jodwassers. Nicht unerwähnt will ich lassen, dafs die Sauerstoffsalze z. B. Kalinitrat, Natronsulfat u. s. w. eben so wenig als die Chlorate, Bromate und Jodate weder eine Veränderung der Farbe des Jodwassers bewirken, noch auch einen merklichen schützenden Einflufs auf das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien ausüben.

II. *Ueber das Brom.*

100 Grm. wässeriger Bromlösung ($^1/_{500}$ Br enthaltend) mit 0,6 Grm. einer Quecksilberoxydnitratlösung versetzt, welche 20 pC. HgO enthält, liefern ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches aber nichts desto weniger noch eine Bleichkraft besitzt, vollkommen eben so grofs als diejenige

der reinen Bromlösung, wie man sich hiervon mittelst Indigolösung leicht überzeugen kann. Das besagte Gemisch mit den löslichen Haloïdsalzen des Chlors und Broms (die entsprechenden Quecksilberverbindungen wieder ausgenommen), oder den Wasserstoffsäuren dieser Stoffe, oder mit Chlorwasser versetzt, färbt sich augenblicklich gelbbraun, nun einen starken Geruch nach Brom entwickelnd, während die reinen Sauerstoffsalze, z. B. Kalinitrat, Natronphosphat, Bittererdesulfat u. s. w., ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind. Die freien stärkeren unorganischen wie organischen Säuren: Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Klee-, Wein-, Essigsäure u. s. w. färben jedoch ähnlich den genannten Wasserstoffsäuren und Haloïdsalzen das besagte Gemisch braungelb, obwohl in merklich schwächerem Grade. Auch das Wasserstoffsuperoxyd verursacht anfänglich eine schwache Färbung, welche jedoch rasch wieder verschwindet unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas, und es hat nun das Gemisch die Fähigkeit verloren, durch die vorhin angeführten Mittel wieder gebräunt zu werden oder Brom auszuscheiden, wie dasselbe auch die Indigolösung nicht mehr zu zerstören vermag.

Gegenüber der wässerigen Bromlösung verhält sich das essigsaure Quecksilberoxyd vollkommen gleich dem Nitrate, und was das Quecksilberchlorid betrifft, so wirkt es zwar auch ähnlich jenen beiden Salzen, jedoch namhaft schwächer, wie daraus erhellt, dafs ein Raumtheil der erwähnten Bromlösung zur vollständigen Entfärbung drei volle Raumtheile Sublimatlösung erfordert, welche Mischung jedoch ebenfalls noch Bleichvermögen besitzt und durch Kochsalz u. s. w. deutlich gefärbt wird.

Ammoniak schlägt aus der durch die Quecksilberoxydsalze entfärbten Bromlösung eine schwefelgelbe Verbindung nieder, die ohne Zweifel analog zusammengesetzt ist derjenigen, welche auf die gleiche Weise aus der mit den

gleichen Salzen entfärbten Jodlösung gefällt wird, und es dürfte wohl der Mühe eines Chemikers werth sein, die Zusammensetzung dieser jod- und bromhaltigen Verbindungen genau zu ermitteln.

Erhitzt man in einer Retorte das durch salpeter- oder essigsaure Quecksilberoxyd geruch- und farblos gewordene Bromwasser bis zum Sieden, so destillirt anfänglich eine Flüssigkeit über, welche bräunlich gelbgefärbt ist, nach Brom riecht, die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister bläut, kurz alle Reactionen des freien Broms hervorbringt. Später geht eine farb- und geruchlose Flüssigkeit über, welche sich wie reines Wasser verhält. Nichts desto weniger besitzt der flüssige Rückstand in der Retorte immer noch Bleichvermögen, obwohl ein viel schwächeres, als dasjenige der nicht erhitzten quecksilberhaltigen Bromlösung war. Fügt man zu dem besagten Rückstand einige Tropfen Salzsäure, so färbt er sich wieder deutlich gelb und liefert bei seiner Destillation aufs Neue bromhaltiges Wasser, dem jedoch bald wieder reines folgt. Der nun wieder farblos gewordene Rückstand hat jetzt alle Bleichkraft verloren, liefert mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag und läfst überhaupt durch kein Mittel mehr Brom in sich erkennen.

Ich habe auch durch Quecksilbernitrat entfärbte und unangesäuerte Bromlösung unter jeweiliger Erneuerung des verdampften Wassers stundenlang im Sieden erhalten, ohne dadurch alles Brom aus der Flüssigkeit entfernen zu können, wie daraus abzunehmen war, dafs dieselbe immer noch ein schwaches Bleichvermögen zeigte, mit Ammoniak einen gelblichen statt weifsen Niederschlag lieferte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt einen feuchten über ihr aufgehangenen Streifen Jodkaliumstärkepapiers allmälig bläute, welche Wirkungen selbstverständlich den noch vorhandenen kleinen Mengen von Brom zuzuschreiben waren.

III. *Ueber das Chlor.*

100 Grm. gesättigter wässeriger Chlorlösung mit 5 Grm. Quecksilberoxydnitratlösung von 20 pC. HgO-Gehalt versetzt, liefern ein völlig farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch die festen löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz, oder auch durch die Chlorwasserstoffsäure sofort wieder gelblich gefärbt wird und gleichzeitig einen äufserst starken Geruch nach Chlor erlangt, eine Wirkung, die in merklichem Grade weder die reinen Sauerstoffsalze, z. B. schwefelsaures Natron, noch auch deren freie Säuren hervorbringen.

Die quecksilberhaltige Chlorlösung besitzt eine Bleichkraft, welche auffallender Weise diejenige des reinen Chlorwassers noch um ein Namhaftes übertrifft. Wenn z. B. bei meinen Versuchen 10 Grm. der reinen wässerigen Chlorlösung nur 180 Grm. meiner Normalindigolösung zu zerstören vermochten, so entbläute dieselbe Menge Chlorwassers, mit 0,5 Grm. Quecksilbernitratlösung vermischt, 270 Grm. der besagten Indigolösung.

Zwischen dem Verhalten des reinen und des quecksilberhaltigen Chlorwassers zur Indigolösung besteht überdiefs noch der bemerkenswerthe Unterschied, dafs das erstere etwas rascher als das letztere die Indigotinctur zerstört. Vermischt man auf einmal 10 Grm. reiner Chlorlösung z. B. mit 150 Grm. Indigotinctur, so werden diese sehr rasch zerstört sein, während eine gleiche Menge derselben mit 10,5 Grm. der nitrathaltigen Chlorlösung vermischt, einige Minuten zu ihrer vollständigen Zerstörung erfordert. Führt man aber in dieses noch blaue Gemisch Salzsäure, Kochsalz oder andere lösliche Chlormetalle ein, so erfolgt beinahe augenblicklich Zerstörung der Indigolösung, gerade so, als ob reines Chlorwasser angewendet worden wäre.

Werden 10,5 Grm. der quecksilberhaltigen Chlorlösung, die also für sich allein 270 Grm. der Indigotinctur zu entbläuen vermochten, erst mit Kochsalz in Berührung gesetzt, so wird zwar zugefügte Indigolösung sofort, davon aber nicht mehr als 180 Grm. zerstört.

Ich darf diese Mittheilungen nicht schliefsen, ohne zuvor noch einiger, das Chlor, Brom und Jod betreffender Thatsachen zu erwähnen, welche, wie man sehen wird, eben so auffallend als räthselhaft sind.

Man pflegt anzunehmen, dafs die Indigolösung vom Chlorwasser sofort zerstört werde; diefs ist jedoch nur dann der Fall, wenn letzteres in grofsem Ueberschusse angewendet wird. Wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, übt das Wasser auf die Kräftigkeit oder Raschheit, mit der das in ihm gelöste Chlor auf den Indigo zerstörend einwirkt, einen grofsen und zwar hemmenden Einflufs aus, welcher jedoch durch das Einführen gewisser Substanzen in die wässerige Chlorlösung nicht nur wieder aufgehoben werden kann, sondern, was noch auffallender erscheinen mufs, es erlangt das wässerige Chlor gegenüber der Indigolösung bei Gegenwart gewisser Materien, welche man als chemisch gleichgültig gegen diesen Stoff zu betrachten pflegt, ein Bleichvermögen dasjenige der reinen wässerigen Chlorlösung noch um ein Namhaftes übertreffend, wovon wir übrigens schon weiter oben ein Beispiel kennen gelernt haben.

Ist eine Indigolösung so stark mit Wasser verdünnt, dafs sie in einer damit gefüllten litergrofsen Flasche eben noch durchsichtig ist und 10 Grm. dieser blauen Flüssigkeit durch ein Grm. gesättigter wässeriger Chlorlösung beinahe augenblicklich entbläut werden, so würde die Annahme irrig sein, dafs die Bleichkraft des angewendeten Chlorwassers erschöpft sei; denn fügt man zu dem entbläuten Gemisch weitere 10 Grm. der besagten Indigolösung, so werden die-

selben zwar nicht augenblicklich, doch aber im Laufe einiger Minuten entfärbt sein, und giefst man abermals 10 Grm. Indigolösung hinzu, so werden auch diese nach ein paar Minuten entbläut erscheinen, und so lassen sich allmälig im Laufe einiger Stunden 500 Grm. der verdünnten Indigolösung zerstören, welche Menge jedoch das Bleichvermögen des angewendeten Chlorwassers erschöpft, wie daraus erhellt, dafs nun das Gemisch keine weitere Indigolösung mehr zerstört.

Ein Gemisch von 500 Grm. unserer Indigolösung und einem Grm. Chlorwassers wird aber beinahe augenblicklich entbläut beim Zufügen auch nur eines halben Grammes von Salzsäure, und natürlich erhält man dasselbe Ergebnifs, wenn man die gleiche Menge Indigolösung ansäuert, ehe das Chlorwasser zugefügt wird. Die Salzsäure beschleunigt aber nicht nur die Zerstörung der Indigolösung, sondern scheint auch noch die Bleichkraft des Chlorwassers zu steigern, wie daraus zu ersehen, dafs 1200 Grm. der verdünnten Indigolösung mit einigen Grammen Salzsäure versetzt, durch ein Grm. unseres Chlorwassers im Laufe von 15 bis 20 Secunden entbläut werden können. Vermischt man mit einem Grm. Chlorlösung mehr Indigotinctur, als dasselbe für sich allein nach und nach zu zerstören vermag, z. B. mit 800 bis 1000 Grm., und läfst man ein solches Gemisch in offenen oder verschlossenen Gefäfsen, im Lichte oder in der Dunkelheit stundenlang stehen, so wird dasselbe durch Salzsäure nicht mehr entbläut werden, während das frisch bereitete Gemisch dadurch beinahe augenblicklich sich entfärben läfst.

Das Vermögen, die Bleichwirkungen des Chlorwassers gegenüber der Indigolösung nicht nur zu beschleunigen, kommt indessen nicht blofs der Salzsäure, sondern auch den kräftigeren Sauerstoffsäuren unorganischer und organischer Art zu, wie z. B. der Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Klee-,

Wein-, Essigsäure u. s. w., obwohl die Salzsäure kräftiger als alle übrigen zu wirken scheint.

Mit dieser Wirkungsweise der Säuren dürfte vielleicht auch die folgende Thatsache zusammenhängen. Ein Theil gesättigter wässeriger Chlorlösung mit 1000 Theilen Wasser verdünnt liefert ein Gemisch, das selbstverständlich kaum noch nach Chlor riecht oder schmeckt. Bedeckt man den Boden einer Flasche mit etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, so wird ein darüber aufgehangener Streifen jodkaliumstärkehaltigen Papiers erst nach 15 bis 20 Minuten an seinen Rändern violett gefärbt erscheinen; läfst man aber in die verdünnte Chlorlösung nur einige Tropfen Salzsäure fallen, so wird die Färbung des erwähnten Papiers schon nach eben so viel Secunden beginnen und es bereits merklich stark gebläut sein, wenn der über dem nicht angesäuerten Chlorwasser aufgehangene Streifen noch weifs erscheint.

Mit Bezug auf die Indigolösung besitzt auch das Jod ein merklich starkes Bleichvermögen, und ich finde, dafs 10 Grm. gesättigter wässeriger Jodlösung 100 Grm. meiner titrirten Indigotinctur im Laufe von 3 bis 4 Minuten vollständig entbläuen. Bei den vielen sonstigen Aehnlichkeiten, welche zwischen dem Chlor und Jod bestehen, sollte man vermuthen, dafs die Salzsäure u. s. w. auch das Bleichvermögen des Jodwassers erhöhen würde. Dem ist aber keineswegs so; denn nicht nur wird von der besagten Säure kein solcher Einflufs ausgeübt, sondern dieselbe vermindert die Bleichkraft der Jodlösung so sehr, dafs jene so gut als vernichtet wird, wie diefs aus folgenden Angaben erhellen wird.

100 Grm. der erwähnten Indigolösung werden, wie schon erwähnt, durch 10 Grm. gesättigter Jodlösung in wenigen Minuten zerstört; die gleiche Menge Indigolösung aber, wenn nur mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure vermischt, kann Tagelang mit 10 Grm. unseres Jodwassers zusammen gemischt

sein, ohne in merklichem Grade entbläut zu werden, obwohl mittelst Stärkekleister die Anwesenheit freien Jods in einem solchen Gemisch noch leicht sich nachweisen läfst.

10 Grm. Indigolösung mit einem einzigen Tropfen Salzsäure und 10 Grm. Jodwasser vermischt, erscheinen erst im Laufe einiger Stunden völlig entbläut, und nicht unerwähnt will ich hier lassen, dafs auch die kräftigen unorganischen und organischen Säuren ähnlich der Salzsäure wirken. Aus diesen Thatsachen geht somit hervor, dafs schon kleine Mengen von Säuren die Bleichkraft der wässerigen Jodlösung wo nicht völlig, doch nahezu aufheben.

Noch ist zu bemerken, dafs auch die löslichen Jodmetalle und namentlich das Jodkalium auf das Bleichvermögen des in Wasser gelösten Jods einen hemmenden Einflufs ausüben, der jedoch weniger stark als derjenige der Säuren ist. Werden 100 Grm. Indigolösung mit einem halben Grm. Jodkalium versetzt, so dauert es 3 bis 4 Stunden, bis 10 Grm. zugefügten Jodwassers die Indigolösung völlig zerstört haben, während erwähntermafsen bei Abwesenheit des Jodsalzes diese Wirkung in eben so viel Minuten hervorgebracht wird.

Was das Verhalten des Broms betrifft, so steht dasselbe nahezu in der Mitte zwischen demjenigen des Chlors und Jods, wie diefs auch noch in so vielen anderen Beziehungen der Fall ist. Hat man eine wässerige Bromlösung, die so ist, dafs ein Grm. derselben eben hinreicht, um 100 Grm. titrirter Indigolösung zu zerstören, so wird ein Grm. solchen Bromwassers nur wenig mehr als 100 Grm. Indigotinctur entbläuen, selbst wenn letztere auch vorher mit noch so viel Salzsäure u. s. w. vermischt worden, woraus erhellt, dafs die Säuren das Bleichvermögen des Broms nur in einem so schwachen Grade steigern, dafs sie dasselbe beinahe unverändert lassen. Indessen bemerkt man doch, dafs angesäuerte Indigolösung etwas rascher als die ungesäuerte durch das Bromwasser

entbläut wird. In Betreff der besprochenen Beziehungen des Chlors, Broms und Jods zu den Säuren könnte man somit das Brom als einen neutralen Körper bezeichnen, während vom Chlor und Jod sich sagen läfst, dafs deren Verhalten einander genau entgegengesetzt sei; Thatsachen, die nicht ohne theoretische Bedeutung sein dürften.

IV. *Ueber die durch die löslichen Quecksilberoxydsalze verursachte Farbenveränderung der Indigolösung.*

Obwohl die nachstehenden Angaben von keiner besonderen Wichtigkeit zu sein scheinen, so glaube ich doch sie an die voranstehenden Mittheilungen reihen zu sollen, weil dieselben nach meinem Dafürhalten in einem nahen Bezug zu einigen Thatsachen stehen, von welchen weiter oben die Rede gewesen, und defshalb auch späterhin zur Erklärung mehrerer bis jetzt für uns noch so räthselhafter Erscheinungen dienen möchten.

Läfst man in 100 Grm. einer verdünnten aber doch noch tiefblau erscheinenden Indigolösung nur wenige Tropfen einer concentrirten Lösung essigsauren Quecksilberoxyds fallen, so erhält man ein Gemisch, das grün und auch heller gefärbt ist, als es die reine Indigolösung war. Die grüne Färbung dieses Gemisches wird aber sofort wieder in die ursprünglich rein blaue zurückgeführt, sowohl durch die löslichen Haloïdsalze des Broms, Jods und Chlors, als auch durch die Wasserstoffsäuren dieser drei Körper und ebenso durch die stärkeren unorganischen und organischen Säuren, nicht aber durch die reinen Sauerstoffsalze, wie z. B. Kalisalpeter, Glaubersalz u. s. w.

Schlufsbemerkung.

Nach Darlegung der sonderbaren, das Chlor, Brom und Jod betreffenden Thatsachen wird man vielleicht erwarten,

dafs ich eine Erklärung derselben versuche; aus naheliegenden Gründen thue ich es aber nicht und beschränke mich auf die einzige Bemerkung, dafs nach meinem Dafürhalten die Mehrzahl der beschriebenen Thatsachen auf Verbindungszustände und Verhältnisse der erwähnten Salzbildner hindeutet, über welche wir dermalen noch nichts Sicheres zu sagen vermögen.

Neue Untersuchungen über die Camphene und über die Isomerie in den Alkohol-Reihen;

von *M. Berthelot* *).

Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung desselben $C_{20}H_{17}Cl$ und der entsprechende Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ repräsentiren Typen von hohem Werthe für die auf Isomerie bezüglichen Untersuchungen, wegen der grofsen Mannichfaltigkeit ihrer natürlichen und künstlichen Zustände; die für ihre chemische Geschichte characteristischen Züge finden sich häufig, obgleich oft verkannt, in der von anderen Kohlenwasserstoffen und anderen Alkoholen wieder.

Die vorliegende Untersuchung hat zu ihren hauptsächlichen Gegenständen, die Beziehung genau festzustellen, welche zwischen dem Terpentinöl und der krystallisirten Chlorwasserstoffsäure-Verbindung desselben besteht, und einige neue isomere Zustände des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs kennen zu lehren.

*) Compt. rend. LV, 496.

I. Ich werde zuerst von den bestimmten Kohlenwasserstoffen sprechen, welche ich erhalten habe, indem ich die in der krystallisirten Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Terebentens (dem mit Unrecht so genannten künstlichen Campher) enthaltene Chlorwasserstoffsäure nach verschiedenen Verfahren abschied. Es sind, indem ich die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zufüge, folgende :

1) Das *Terebenten*, ein flüssiger Kohlenwasserstoff; es siedet bei 161°; sein Rotationsvermögen ist $\alpha_g = - 42{,}3^0$; es wird durch Chlorwasserstoffgas umgewandelt, 1) wenn dieses direct wirkt, zu einem Gemenge von zwei isomeren Monochlorhydraten $C_{20}H_{16}$, HCl, deren eines fest und das andere flüssig ist und deren Mengenverhältnifs je nach der Temperatur wechselt; 2) wenn dieses Gas auf eine alkoholische oder ätherische Lösung einwirkt, zu einer wenig beständigen Verbindung des krystallisirbaren Dichlorhydrats $C_{20}H_{16}$, 2 HCl und des flüssigen Monochlorhydrats $C_{20}H_{16}$, HCl; 3) wenn dieses Gas auf eine Lösung in Essigsäure einwirkt, zu einer ähnlichen Verbindung von krystallisirbarem Dichlorhydrat und krystallisirbarem Monochlorhydrat. Das Terebenten ist der in dem flüchtigen Oel der Pinus maritima hauptsächlich enthaltene Kohlenwasserstoff; es läfst sich in bestimmtem und physikalisch homogenem Zustande erhalten, indem man den natürlichen Terpentin, nach Neutralisation der darin enthaltenen Säuren, der Destillation im leeren Raum, im Wasserbad, unterwirft.

2) Das *Terecamphen*, ein krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, dessen physikalische Eigenschaften denen des gewöhnlichen Camphers ähnlich sind; es schmilzt bei 45°; es siedet gegen 160°; sein Rotationsvermögen ist $\alpha_g = - 63^0$; es wird durch Chlorwasserstoffgas, wenn dieses direct oder auf eine alkoholische Lösung einwirkt, vollständig zu einem Monochlorhydrat umgewandelt, welches fest und ein einziger

Körper ist, wie der Kohlenwasserstoff von welchem es abstammt. Dieser Kohlenwasserstoff wird aus dem Monochlorhydrat und dem Monobromhydrat, krystallisirbaren Verbindungen, nach verschiedenen Verfahren und immer mit den nämlichen Eigenschaften erhalten.

3) Das *Australen*; ein flüssiger bestimmter Kohlenwasserstoff; es siedet bei 161°; sein Rotationsvermögen ist $\alpha_g = + 21,5^0$; alle seine anderen Eigenschaften und namentlich sein Verhalten zu Chlorwasserstoffgas fallen so zu sagen mit denen des Terebentens zusammen. Das Australen ist der hauptsächlich in dem Oel von Pinus australis enthaltene Kohlenwasserstoff.

4) Das *Austracamphen*, ein krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, dessen Eigenschaften, und namentlich das Verhalten zu Chlorwasserstoffgas, mit denen des Terecamphens zusammenfallen. Nur das Rotationsvermögen, $\alpha_g = + 22^0$, ist verschieden. Ich werde weiter unten zeigen, dafs das Terecamphen und das Austracamphen in gewissen Verbindungen existiren.

5) Das *inactive Camphen*, ein krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, dessen Eigenschaften, und namentlich das Verhalten zu Chlorwasserstoffgas, mit denen des Terecamphens und des Austracamphens zusammenfallen. Das inactive Camphen zeigt aber darin eine Verschiedenheit, dafs es kein Rotationsvermögen besitzt. Ich habe mit keinem der Camphene das Dichlorhydrat $C_{20}H_{16}$, 2 HCl erhalten können, auch wenn ich unter den Bedingungen operirte, unter welchen das Terebenten und das Australen diese Verbindung mit Leichtigkeit liefern.

6) Das *Tereben*, ein flüssiger Kohlenwasserstoff, welcher bei 160° siedet, etwas weniger flüchtig ist als das inactive Camphen und gleichfalls kein Rotationsvermögen besitzt;

dieser Kohlenwasserstoff bildet direct mit Chlorwasserstoffsäure ein Chlorhydrat, welches nur halb so viel Säure enthält als die Chlorhydrate der vorhergehenden Kohlenwasserstoffe; es ist übrigens bereits durch Deville vollständig untersucht worden.

Die sechs im Vorstehenden besprochenen Kohlenwasserstoffe sind isomer und haben die Formel $C_{20}H_{16}$. Die folgenden sind mit den ersteren polymer.

7) Ein flüssiger, gegen 250° siedender, inactiver Kohlenwasserstoff, welcher wahrscheinlich *Sesquitereben* $C_{30}H_{24}$ ist.

8) Das *Ditereben* (Deville's Colophen), $C_{40}H_{32}$, eine gegen 300° siedende inactive Flüssigkeit.

9) Verschiedene *Polyterebene*, $C_{20n}H_{16n}$; Flüssigkeiten von immer zunehmender Zähigkeit, ohne Rotationsvermögen, deren Siedepunkt zwischen 360° und der Dunkelrothglühhitze liegt.

Dieses sind die Kohlenwasserstoffe, welche ich durch Zersetzung der krystallisirten Monochlorhydrate des Terebentens und des Australens isoliren konnte. Ihre Benennungen, mit Ausnahme der für das Tereben beibehaltenen, haben Nichts mit den Namen gemein, welche früher den bei derselben Reaction durch andere Forscher erhaltenen Kohlenwasserstoffen gegeben wurden, die sich nur auf wechselnde Gemische der eben aufgezählten verschiedenen Substanzen beziehen.

II. Die Bedingungen, unter welchen die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe erhalten werden können, sind folgende :

1) Wenn das feste Monochlorhydrat oder das feste Monobromhydrat des Terebentens mittelst stearinsauren Kali's oder trockener Seife zwischen 200 und 220°, in einem zugeschmolzenen Rohr oder einem Kolben mit offenem langem Halse, zersetzt werden, so verlieren sie langsam ihre Wasser-

stoffsäure und lassen Terecamphen entstehen *). Wurde die Temperatur zu hoch gesteigert oder die Dauer der Einwirkung übertrieben, so können diesem Kohlenwasserstoff Spuren von inactivem Camphen und selbst von Tereben beigemischt sein; man reinigt ihn leicht durch Krystallisiren aus Alkohol.

Das Chlorhydrat des Australens liefert unter denselben Umständen das Austracamphen.

2) Bewirkt man die Zersetzung mittelst stearinsauren Baryts, so erhält man ein wechselndes Gemisch von activem Terecamphen und inactivem Camphen.

3) Bei der Einwirkung von benzoësaurem Natron auf das Chlorhydrat oder das Bromhydrat, bei oder ohne die Mitwirkung von Alkohol, bildet sich hauptsächlich inactives Camphen, welchem eine kleine Menge inactiven Camphens und Terebens beigemischt ist.

4) Bei Anwendung von essigsaurem Natron besteht das Product hauptsächlich aus Tereben und den Polymeren desselben.

5) Aetzkalk läfst eine kleine Menge inactiven Camphens entstehen, welches ziemlich schwierig von dem (als Hauptproduct auftretenden) Tereben, dem Sesquitereben, dem Ditereben und der ganzen Reihe der Polyterebene zu trennen ist.

6) Kalihydrat wirkt unterhalb 250° nicht ein; alkoholische Kalilösung (wenn sie bei 180° in einer zugeschmolzenen Röhre auf das Bromhydrat einwirkt) giebt gewöhn-

---

*) Es bildet sich zugleich eine Spur einer neutralen Verbindung, die selbst bei längerem Erhitzen auf 150°, in einer offenen und in einen auf diese Temperatur erwärmten Trockenraum gestellten Schale sich nicht verflüchtigt, in Aether löslich ist und durch Alkalien unter Bildung einer flüchtigen campherartigen Substanz zersetzt wird. Sie ist vermuthlich ein Stearinsäure-Campholäther.

lichen Aether $C_8H_{10}O_2$ und eine sauerstoffhaltige, zwischen 180 und 210° übergehende Flüssigkeit, welche mir hauptsächlich aus einem Gemische des Alkohols $C_{20}H_{18}O_2$ mit seinem Aethyläther $C_{24}H_{22}O_2$ zu bestehen schien.

7) Wasserfreier Baryt, Stearinsäureäther und Wärme allein wirken fast ganz in derselben Weise ein; operirt man in einem Ballon mit langem Halse, gegen 200°, so entwickelt sich die Chlorwasserstoffsäure theilweise als Gas und es bildet sich inactives Camphen neben wenig Tereben; die Zersetzung stockt schon lange Zeit bevor alle Säure ausgeschieden ist.

Dies sind die beobachteten Thatsachen. Ihre Erklärung scheint mir leicht. In der That bildet sich das Terecamphen immer dann, wenn man die Zersetzung unter den gelindesten Bedingungen und unter Vermeidung der modificirenden Wirkung der Wärme (welche von 250° an beginnt), der wenn auch noch so wenig starken Säuren und endlich der Chlorverbindungen der schweren und der Erdmetalle vor sich gehen läfst. Das Terecamphen kann somit als das normale Product der Zersetzung betrachtet werden. Aber die Bedingungen, unter welchen man es erhält, sind sehr eng begrenzt; sobald man sich von ihnen entfernt, erhält man inactives Camphen, Tereben und Poyterebene, sämmtlich Körper, welche aus der progressiven Umwandlung des Terecamphens hervorgehen.

Es genügt z. B., stearinsauren Baryt an der Stelle des stearinsauren Kali's anzuwenden, um eine beträchtliche Menge inactiven Camphens zu erhalten; weil das Chlorbaryum auf die Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ kräftiger modificirend einwirkt, als das Chlorkalium. Die Anwendung von benzoësaurem Natron liefert vorzugsweise inactives Camphen, in Folge der modificirenden Einwirkung, welche die Benzoësäure ausübt. Kalk und essigsaures Natron lassen vorzugsweise Tereben

und Polyterebene entstehen, weil das Chlorcalcium und die Essigsäure viel kräftiger modificirend wirken, als die vorgenannten Substanzen.

III. Nachdem die Zersetzung des Terebenten-Chlorhydrats auf diese Art durch Versuche ermittelt ist, handelt es sich darum, die Beziehungen zu erörtern, welche zwischen dem Terebenten, seinem krystallisirbaren Chlorhydrat und dem Terecamphen bezüglich des Molecularzustandes dieser Substanzen stattfinden. Wir versuchen durch die gleichzeitige Beachtung dessen, was die Analyse und die Synthese ergiebt, diese Beziehungen aufzuhellen.

1) Wir haben gesehen, dafs das Terebenten-Chlorhydrat bei seiner Zersetzung durch die gelindest einwirkenden Mittel das Terecamphen entstehen läfst, welches mit dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff isomer aber nicht identisch ist; der Molecularzustand dieses Kohlenwasserstoffs ist somit ein anderer geworden, entweder im Augenblick wo er in jene Verbindung eintrat, oder in dem Augenblick wo er aus ihr abgeschieden wurde.

2) Fassen wir zunächst die Beziehung ins Auge, welche zwischen dem Terebenten und dem krystallisirten Monochlorhydrat statt hat. Diese Beziehung bietet nicht einen nothwendigen Character, weil das Terebenten, wenn mit der Chlorwasserstoffsäure unter verschiedenen, wenn auch gemäfsigten Bedingungen vereinigt, verschiedene, immer mehrfache Chlorhydrate giebt, unter deren Zahl sich das krystallisirbare Monochlorhydrat nicht immer findet. Ich will aber sogleich hinzufügen, dafs eine nothwendige Beziehung zwischen dem Rotationsvermögen des Kohlenwasserstoffs und dem seines Monochlorhydrates keineswegs besteht. Es können zwar die dem Terebenten und seinem Monochlorhydrat zukommenden Zahlenwerthe in eine nahe Beziehung zu einander gebracht werden, aber diese Beziehung ist als eine zufällige zu be-

trachten, weil keine ähnliche Beziehung zwischen dem Australen, den Austrapyrolen *), dem Terecamphen, dem Austracamphen und den krystallisirten Monochlorhydraten dieser Kohlenwasserstoffe obwaltet.

3) Wenn der Molecularzustand des krystallisirten Monochlorhydrates von dem des Terebentens verschieden ist, so scheint es auf den ersten Blick, als ob er dann mit dem des Terecamphens identisch sein müsse; nicht allein hat nämlich auch das Terecamphen das campherartige Ansehen, welches für das Chlorhydrat so characteristisch ist, sondern wenn man das Terecamphen mit Chlorwasserstoffsäure zu vereinigen sucht, so erhält man — mag man die Vereinigung direct oder in Alkohol vor sich gehen lassen, d. h. unter eben so verschiedenen Umständen, als die sind, unter welchen das Terebenten verschiedene und mehrfache Chlorhydrate liefert — unter so ganz verschiedenen Umständen aus dem Terecamphen ein einziges und bestimmtes Chlorhydrat. Dieses Chlorhydrat hat das Ansehen, die allgemeinen Eigenschaften, die Zusammensetzung des krystallisirten Chlorhydrates des Terebentens, ist aber doch nicht identisch mit demselben, sondern nur isomer. In der That ist das Monochlorhydrat des Terebentens *linksdrehend*, wie das Terebenten, und besitzt das Rotationsvermögen $\alpha_g = -31^0$, während das Chlorhydrat des Terecamphens *rechtsdrehend* — in entgegengesetztem Sinne drehend, als der Kohlenwasserstoff, aus welchem es entstanden — ist und das Rotationsvermögen $\alpha_g = +32^0$ besitzt. Erstaunt über diesen merkwürdigen Widerspruch habe ich dasselbe Chlorhydrat mit Terecamphen, das unter drei verschiedenen Bedingungen erhalten war, dargestellt; aber ich bin stets zu demselben Resultate gekommen. Diese Thatsachen beweisen, dafs der Molecularzustand des

*) Synonym mit Isoterebenten.

in dem Monochlorhydrat des Terebentens enthaltenen Kohlenwasserstoffs sich noch ein zweites Mal ändert, im Augenblicke wo derselbe von der Wasserstoffsäure abgeschieden wird, da das Terecamphen nicht das Chlorhydrat, aus welchem es stammt, wieder hervorbringt.

4) Ich wurde somit dazu geführt, das Chlorhydrat des Terecamphens denselben Untersuchungen zu unterwerfen. Ich habe es vorsichtig mittelst stearinsauren Kali's zersetzt. Ich erhielt einen krystallisirbaren Kohlenwasserstoff, welcher dieses Mal mit dem ursprünglichen vollkommen identisch war. Alle Eigenschaften sind dieselben, und auch das Rotationsvermögen ist das nämliche. Um den Beweis, dafs dem so sei, vollständig zu führen, habe ich dieses aus dem Chlorhydrat wieder abgeschiedene Terecamphen noch einmal (in alkoholischer Lösung) mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt; es verwandelte sich dabei vollständig in festes Monochlorhydrat und dieses zeigte das Rotationsvermögen $\alpha_g = + 32^0$, ganz übereinstimmend mit dem des erst erhaltenen Terecamphen-Chlorhydrats.

Wird sind damit am Ende der Umwandlungen angekommen, nämlich an einem Kohlenwasserstoff, dessen Molecularzustand, so weit sich aus den Vorgängen der Analyse und der Synthese ersehen läfst, bei seinem Durchgang durch die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung nicht geändert wird.

Aehnliche Beziehungen, mit Genauigkeit durch dieselbe Reihenfolge von Versuchen dargethan, existiren 1) zwischen dem Australen ($\alpha_g = + 21{,}5^0$) und seinem krystallisirten Monochlorhydrat ($\alpha_g = + 12^0$), dem Austracamphen ($\alpha_g = + 22^0$) und dem Chlorhydrat des Austracamphens ($\alpha_g = - 5^0$), und 2) zwischen dem krystallisirten inactiven Camphen und seinem gleichfalls inactiven krystallisirten Monochlorhydrat.

Das inactive Camphen repräsentirt übrigens einen allgemeineren Molecularzustand, als der des Terecamphens und

des Austracamphens ist, da es die gemeinsamen Eigenschaften dieser beiden isomeren Substanzen, nach Beseitigung des Rotationsvermögens auf welchem ihre Verschiedenheit beruhte, wieder hervorbringt.

Es geht aus diesen Thatsachen nicht allein hervor, dafs der Molecularzustand des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ davon abhängt, durch welche Verbindungen der letztere gegangen ist und welchen Einwirkungen er ausgesetzt war, sondern auch, dafs es gewisse beständige Zustände giebt, welche denen des Monochlorhydrats entsprechen. Es verdient diefs einige Beachtung, wegen der allgemeinen Folgerungen, welche sich daraus für das Studium der Isomerie ergeben.

In der That ist nach den bekannten Thatsachen der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, wenn in gewissen unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen :

1) einer einatomigen, der Campholreihe (Monochlorhydrate oder Chlorwasserstoffsäure-Campholäther $C_{20}H_{17}Cl$, Camphene $C_{20}H_{16}$, Campholalkohole $C_{20}H_{18}O_2$); auf diese Reihe beziehen sich die Versuche, welche ich hier beschrieben habe;

2) einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate $C_{20}H_{18}Cl_2$, Terpilen $C_{20}H_{16}$, Hydrate $C_{20}H_{20}O_4$), für welche ich vor einigen Jahren ähnliche Beziehungen kennen gelehrt habe.

Jede dieser beiden Reihen bildet eine gröfsere Gruppe, welche sich wieder in secundäre Reihen (Australen, Terebenten u. s. w.) theilt, deren parallele und isomere Glieder sich je zu zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inactiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen und in der zweiten Gruppe das Terpilen.

Was den natürlichen Kohlenwasserstoff betrifft, welcher als Ausgangspunkt dient, das Terebenten z. B., so repräsentirt er entweder eine Verbindung dieser beiden typischen

Kohlenwasserstoffe, oder einen allgemeineren Molecularzustand, in welchem die Sättigungscapacität noch nicht eine bestimmte ist; nach dieser Anschauungsweise würde dieselbe erst im Augenblick, wo der Körper in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure tritt, bestimmt.

Man kann sich fragen, ob die chemische Geschichte der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ Thatsachen bietet, welche den eben dargelegten analog sind. Ich will zuerst bemerken. dafs man nicht in einem derartigen Kohlenwasserstoff den Ausgangspunkt für zwei Reihen, eine zweiatomige und eine einatomige, suchen darf, weil er sich nur mit einem einzigen Aequivalent Wasserstoffsäure verbinden kann. Aber unter diesem Vorbehalt ist es nicht zweifelhaft, dafs die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ und ihre Derivate Beispiele von Isomerie bieten, welche denen, die sich bei der Untersuchung der Camphene und der Campholalkohole ergeben haben, vergleichbar sind. Der Amylalkohol und selbst der Propylalkohol, um nicht an die zuckerartigen Substanzen zu erinnern, zeigen Erscheinungen derselben Art. Pasteur hat z. B. dargethan, dafs der Amylalkohol mit Rotationsvermögen und ohne dasselbe existiren kann, und dafs diese verschiedenen Molecularzustände noch in den Verbindungen fortdauern. Gerade diefs ist die Beziehung, welche zwichen dem Terecamphen und dem inactiven Camphen besteht; man wird sie vollständig erkannt haben, wenn man durch hinlänglich gelinde wirkende Zersetzungsmittel das active Amylen dargestellt haben wird. Das bis jetzt erhaltene Amylen entspricht dem inactiven Camphen. Die Verbindungen, welche ich durch seine Vereinigung mit den Wasserstoffsäuren, namentlich mit der Bromwasserstoffsäure, dargestellt habe, zeigen nach Wurtz' neueren Arbeiten nicht denselben Molecularzustand wie der ursprüngliche Amylalkohol; es geht hieraus hervor, dafs der Zustand des Amylens sich bei dem Durch-

gang desselben durch die Bromwasserstoffsäure-Verbindung ändert, gerade so wie es für das Camphen der Fall ist. Alle diese Thatsachen bieten unter sich Analogieen. Aber man müfste ein zweites Mal das Amylen und ein drittes Mal die Bromwasserstoffsäure-Verbindung oder den entsprechenden Alkohol wiederherstellen, um zu erkennen, ob alle diese Verbindungen in einen bestimmten dauernden, dem des Terecamphens oder des inactiven Camphens vergleichbaren Zustand übergeführt sind.

Selbst der Propylalkohol, ungeachtet seiner gröfseren Einfachheit und der Abwesenheit des Rotationsvermögens, scheint fähig zu sein, in mehreren isomeren Zuständen zu existiren; in der That sind die Eigenschaften des aus Kartoffelfuselöl dargestellten Propylalkohols, wie sie Chancel beschrieben hat, nicht dieselben, wie die des von mir durch Synthese erhaltenen Propylalkohols, mit welchem ich den Chlorwasserstoffsäure-, Bromwasserstoffsäure-, Jodwasserstoffsäure-, Essigsäure-, Benzoësäure-, Buttersäure- u. a. Aether dargestellt habe. Der durch Synthese erhaltene Propylalkohol erscheint übrigens, ebenso wie die isomeren Campholalkohole, wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, wenn man ihn aus den Aethern abscheidet. Er ist kürzlich von Friedel mittelst des Acetons dargestellt worden.

Es giebt somit in verschiedenen Reihen mehrere isomere Alkohole, und der eigenthümliche Molecularzustand dieser Alkohole kann in den Verbindungen derselben fortdauern. Man kann sich nun fragen, ob einer dieser isomeren Körper als typisch in Beziehung auf alle die anderen zu betrachten sei. Ist der durch Gährung entstandene Propyl- oder Amylalkohol oder ist der durch Synthese hervorgebrachte Propyl- oder Amylalkohol der typische und eigentliche Alkohol? Ich glaube nicht, dafs man diese Frage lediglich durch Auf-

stellung verschieden geschriebener Formeln beantworten könne; wenn die Lösung dieser Frage etwas Anderes als eine willkürliche Definition sein soll, mufs man verfahren, wie ich diefs für die Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ gethan habe, nämlich aufsuchen, welches der beständige Körper ist, welcher immer wieder mit denselben Eigenschaften entsteht, wenn er einen gewissen Cyclus von Verbindungen oder Umwandlungen durchgemacht hat.

Ueber den Stickstoff-Kreislauf im thierischen Organismus;

vorläufige Mittheilung

von Dr. *C. Voit.*

(Mitgetheilt in der Sitzung der königl. bayr. Academie vom 10. Januar 1863.)

Prof. Bischoff und ich glaubten durch unsere Untersuchungen über die Ernährung des Fleischfressers festgestellt zu haben, dafs aller Stickstoff der im Körper zersetzten Stoffe (so weit er bei solchen Untersuchungen in Betracht kommen kann) durch Harn und Koth aus demselben entfernt wird.

Dieser Satz erfuhr in seiner allgemeinen Gültigkeit mannigfache Widersprüche, so dafs von den Meisten eine Stickstoffabgabe durch Haut und Lungen festgehalten wurde.

Man stützte sich vor Allem auf die Respirationsversuche von Regnault und Reiset, die direct eine solche Stickstoffausscheidung durch die Respiration und zwar in der Form von Stickgas nachgewiesen haben sollten, ohne dabei zu bedenken, dafs diese Versuche bald eine Stickstoffabgabe, bald

eine Stickstoffaufnahme anzeigten, und dafs auch die zeitweilige Stickstoffabgabe ganz aufserordentlich gering war. Prof. Pettenkofer und ich haben überdiefs neuerdings diese Schwankungen als in der Mangelhaftigkeit des von Regnault und Reiset benutzten Apparats begründet erkannt.

Man hielt ferner unserer Angabe die bestimmten Resultate der früheren Forscher gegenüber, welche beim Vergleich des Soll und Habens immer weniger Stickstoff im Harn und Koth fanden als in der Nahrung gereicht worden war und den Rest ohne irgend eine nähere Begründung durch Haut und Lungen hinausgehen liefsen. Wir glaubten diese Aussagen nicht berücksichtigen zu müssen, da wir genau angeben konnten, worin die Untersuchungsmethoden dieser Forscher fehlten.

Man meinte aber dennoch, unser Resultat gelte nur für den Hund und zwar nur für unser Thier. Ich habe nun bis jetzt bei vier Hunden das Gleiche und bei keinem das Gegentheil gefunden, und von mehreren Seiten wurde, wenn nach unserer Methode gearbeitet wurde, auch bei anderen Organismen ebenfalls kein Stickstoffdeficit entdeckt, so z. B. von Henneberg bei Wiederkäuern, von Jul. Lehmann beim Schwein und von Joh. Ranke beim Menschen. Man sagte ferner, unsere Angabe gelte nur für einen besonderen Fall und es könnte, wenn auch die gleiche Menge Stickstoff im Harn und Koth käme, als in der Nahrung enthalten war, immerhin mehr stickstoffhaltige Substanz in den Organen zersetzt und deren Stickstoff dann durch die Respiration entfernt worden sein. Man berücksichtigte bei solchen Einwendungen nicht die Anzahl unserer Experimente und nicht, dafs Niemand angeben konnte, in welcher Form dieser Stickstoff durch die Lungen weggehen sollte. Da es ungemein unwahrscheinlich ist, dafs aus der Nahrung im Körper Stickgas erzeugt werde, so konnte man höchstens den Stickstoff als

Ammoniak weggehen lassen, das aber weder Regnault und Reiset, noch auch Pettenkofer und ich in irgend erheblicher Menge in der Respirationsluft nachzuweisen im Stande waren.

Der von uns aufgestellte Satz bildet den Angelpunkt nicht nur unserer Untersuchungen, sondern aller Untersuchungen über die Ernährung, und seine unzweifelhafte Feststellung ist von der gröfsten Bedeutung, da es geradezu eine Thorheit ist, bei Ausscheidung einer unbestimmten Menge Stickstoff durch die Athmung Experimente über den Stoffwechsel anzustellen. Die sichere Feststellung war um so mehr geboten, da der von Prof. Pettenkofer construirte Respirationsapparat keine Rücksicht auf den Stickstoff in der Respirationsluft nimmt und das Erscheinen desselben im Harn und Koth voraussetzt.

Dieser Beweis der völligen Ausscheidung des Stickstoffs im Harn und Koth war nur zu liefern, wenn man in einen Organismus sehr lange Zeit hindurch eine bestimmte Nahrung einführte. Fand sich dann noch eben so viel Stickstoff in dem Harn und Koth wieder, so konnte von einer weiteren füglichen Abgabe von Stickstoff aus dem Körper nicht mehr die Rede sein, da diese an einer starken Abmagerung oder dem Hungertode des Thiers sich hätte offenbaren müssen.

Ich entschlofs mich zu diesem überaus mühseligen Experimente und benutzte absichtlich dazu eine Taube, da bei diesem Thier bis jetzt das gröfste Stickstoffdeficit gefunden worden war. Dieselbe wurde vom 5. October 1861 bis 6. Februar 1862, also 124 Tage lang mit Erbsen gefüttert, deren Stickstoffgehalt genau bestimmt war. Sie erhielt in 3642,7 Grm. lufttrockenen = 3132,4 Grm. bei 100° getrockneten Erbsen (mit 4,77 pC. Stickstoff in der bei 100° getrockneten Substanz im Mittel aus fünf Analysen) 149,4 Grm. Stickstoff. Der durch eine eigene Vorrichtung auf das Genaueste

gesammelte Harn und Koth wog bei 100° getrocknet 976 Grm. und enthielt (bei 14,95 pC. Stickstoff im Mittel aus zwölf Analysen) 145,9 Grm. Stickstoff, d. i. 2,3 pC. weniger als in der Nahrung; berücksichtigt man noch, dafs die Taube während der Versuchsdauer allmälig um 70 Grm. an Gewicht zugenommen hatte, welche Zunahme bei der vielen und an Stickstoff reichen Nahrung höchst wahrscheinlich in eiweifsartiger, ähnlich wie das Fleisch zusammengesetzter, also 2,4 Grm. Stickstoff enthaltender Substanz bestand, so ergeben sich aus Harn, Koth und Fleischansatz gerechnet 148,3 Grm. Stickstoff gegenüber 149,4 Grm. in den gefressenen Erbsen. Um eine weitere Controle zu haben, verglich ich auch die Asche der Nahrung und der Excremente; in den Erbsen waren (bei 3,02 pC. Asche in der bei 100° getrockneten Substanz im Mittel aus drei Analysen) 94,6 Grm. Aschenbestandtheile, und in den 976 Grm. der letzteren fanden sich 94,7 Grm. Asche (bei 9,7 pC. im Mittel aus neun Versuchen).

Aus diesen Zahlen geht mit Sicherheit hervor, dafs aller Stickstoff durch Harn und Koth auch bei der Taube, bei welcher Boussingault 35 pC. Deficit fand, entleert wird. Der Gesammtstickstoffgehalt der Taube betrug bei einem Körpergewicht von 450 Grm. etwa 14 Grm., so dafs, wenn dieselbe im Tag nur 0,11 Grm. Stickstoff durch den Athem noch entfernt hätte, gar nichts mehr von ihr übrig geblieben wäre. Das Gewicht der gefressenen Erbsen war achtmal gröfser als das der Taube und der Stickstoffgehalt derselben zehnmal gröfser als der des Thiers.

Ich halte die Sache damit für endgültig entschieden und erwarte bei ferneren Widersprüchen von der anderen Seite endlich einmal einen Nachweis einer bei den gegebenen Verhältnissen in Betracht kommenden Abscheidung von Stickstoff durch Haut und Lungen, statt wohlfeiler Meinungen.



Ueber zwei neue organische Säuren;

von *V. Dessaignes* *).

Die Bildung der Weinsäure durch Oxydation des Milchzuckers, die der Traubensäure durch Oxydation des Dulcins liefsen mich hoffen, dafs sich die linksdrehende Weinsäure direct durch Oxydation des Sorbins erhalten lassen möge, welches die Polarisationsebene des Lichtes nach Links ablenkt. Ich habe defshalb diese Oxydation untersucht, und indem ich fast genau das von Liebig angegebene Verfahren befolgte, habe ich zwei Säuren hervorgebracht und isolirt, von welchen die eine die gewöhnliche Traubensäure ist, characterisirt durch die Form und die Zusammensetzung ihres Kalksalzes, die andere die rechtsdrehende Weinsäure. In der That giebt die letztere mit einer gleichen Menge gewöhnlicher Wein-

*) Compt. rend. LV, 769. In der, im Wesentlichen mit der obigen übereinstimmenden Mittheilung, welche Dessaignes in dem Bulletin de la société chimique de Paris 1862, 102 gemacht hat, spricht er die Möglichkeit aus, die als *Mesoweinsäure* bezeichnete Säure möge mit Pasteur's optisch-unwirksamer Weinsäure (vgl. Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII, 212) identisch sein. Nach der Untersuchung einer ihm von Dessaignes mitgetheilten Probe Mesoweinsäure urtheilt Pasteur (Bulletin de la société chimique de Paris 1862, 107) : „Die neue Säure Dessaignes' ist in der That mit der optisch-unwirksamen Weinsäure identisch, welche ich zuerst, zusammen mit Traubensäure, unter den durch die Einwirkung der Wärme hervorgebrachten Umwandlungsproducten der rechts- und der links-drehend-weinsauren (und der traubensauren) Salze gewisser organischer Basen aufgefunden habe. Es ist diefs dieselbe Säure, welche auch neuerdings, immer zusammen mit Traubensäure, in der Weinsäure gefunden worden ist, welche Perkin und Duppa aus Bernsteinsäure dargestellt haben. Die von Dessaignes beschriebenen Reactionen werden jetzt erlauben, die optisch-unwirksame Weinsäure leicht und in etwas gröfserer Menge darzustellen." *D. R.*

säure gemischt keine Traubensäure, und aufserdem hat sich Hr. Chautard auf meine Bitte davon überzeugt, dafs sie die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts ablenkt.

Indem ich die saure syrupartige Flüssigkeit, aus welcher ich das saure traubensaure und das saure weinsaure Ammoniak möglichst abgeschieden hatte, nach einander mit essigsaurem Kalk und mit essigsaurem Bleioxyd behandelte, erhielt ich zwei Säuren, deren Reinigung langwierig und schwierig ist. Diejenige, die hauptsächlich in dem durch essigsaures Bleioxyd hervorgebrachten Niederschlag enthalten ist und für welche ich die Benennung *Aposorbinsäure* vorschlage, zeigt folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt in durcheinander gewirrten Blättchen; ich habe selten dünne spitze Rhomboëder, darunter einige einzeln ausgebildete, beobachtet. 100 Theile dieser Säure brauchen bei 15° 163 Theile Wasser zur Lösung. Die Krystalle verwittern nicht im leeren Raum und verlieren bei 100° Nichts an ihrem Gewicht. Die Säure schmilzt gegen 110°, wobei sie Wasser verliert; bei 170° schäumt sie unter Färbung; bei 200° läfst sie eine schwarze blasige Masse. Die übergehende Flüssigkeit, welche nur schwach sauer ist, enthält keine Pyrotraubensäure. Ich fand für die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Säure :

	I.	II.	berechnet *)	
Kohlenstoff	32,92	33,10	C_{10}	33,33
Wasserstoff	4,30	4,65	H_{16}	4,44
Sauerstoff	—	—	O_{14}	62,22
				100,00.

Die zu der Analyse I verwendete Säure war weniger rein, als die zu der Analyse II dienende.

*) C = 6, H = ½, O = 8. *D. R.*

Das Silbersalz ist nicht krystallinisch; über Schwefelsäure getrocknet ergab es mir:

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	15,19	—	—	C_{10}	15,23
Wasserstoff	1,63	—	—	H_{12}	1,52
Silber	—	54,54	54,75	Ag_2	54,82
Sauerstoff	—	—	—	O_{14}	62,22
					100,00.

Das krystallisirte Kalksalz enthält 19,77 pC. Kalk, was mit der Formel $C_{10}H_{12}Ca_2O_{14}$, $H_{16}O_8$ übereinstimmt. Das Bleisalz ist basisch und nicht krystallinisch; es enthält 67,54 pC. Blei, was der Formel $C_{10}H_{12}Pb_2O_{14}$, 2 PbO entspricht.

Wird die Aposorbinsäure zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht kein krystallinischer Niederschlag. In der That bildet das saure Ammoniaksalz dieser Säure leichtlösliche seideartige Büschel; es giebt weder mit essigsaurem Kali noch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen Niederschlag. Aber andererseits ist sie der Weinsäure sehr ähnlich, namentlich nach der Löslichkeit ihres Kalksalzes in Chlorammonium und Kali.

Die zweite Säure, welche ich aus dem mit essigsaurem Kalk erhaltenen Niederschlag isolirt habe, wurde von mir auch als Product der Umwandlung der Weinsäure und der Traubensäure durch sehr lang (mindestens 400 Stunden lang) andauernde Einwirkung siedender Chlorwasserstoffsäure erhalten. Bei der Darstellung dieser Säure aus Weinsäure wird zuerst die unverändert gebliebene Weinsäure nebst etwas Traubensäure durch Krystallisation abgeschieden und die Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade verjagt; dann wird zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, wodurch viel saures weinsaures Ammoniak ausgeschieden wird; aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Concentriren derselben das saure Ammoniaksalz der neuen Säure in schönen, mit zahl-

reichen Flächen versehenen Krystallen. Bei der Darstellung aus Traubensäure lasse ich die unverändert gebliebene Traubensäure auskrystallisiren, verjage die Chlorwasserstoffsäure m Wasserbad, neutralisire zur Hälfte mit Ammoniak und fälle mit essigsaurem Kalk.

Diese Säure, welche ich *Mesoweinsäure* nenne, bildet rectanguläre Tafeln, welche theilweise von unregelmäfsig gruppirten Prismen bedeckt sind; selten nur zeigt sie einzelne Prismen, welche auf einer ihrer Flächen eine Vertiefung haben. Sie ist sehr löslich in Wasser; 100 Theile der Säure lösen sich bei 15° in 80 Theilen Wasser. Im leeren Raume verwittert die Säure unter Wasserverlust, doch nur sehr langsam; der Luft ausgesetzt nimmt sie rasch das ursprüngliche Gewicht wieder an. Bei 100° wird sie vollständig wasserfrei, indem sie etwa 11 pC. an Gewicht verliert. Wird sie dann in wenig Wasser gelöst und rasch zum Krystallisiren gebracht, so bildet sie dicke Krystalle, welche denen der Weinsäure ähnlich sind und kein Krystallisationswasser enthalten. Aus der Lösung dieser Krystalle in Wasser krystallisirt mit der Zeit wieder die wasserhaltige Säure. Ich habe die wasserhaltige Säure von den drei verschiedenen Bildungsweisen, welche ich oben angegeben habe, analysirt, und die Zusammensetzung gefunden :

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	28,20	28,22	28,31	C_8	28,57
Wasserstoff	4,90	4,76	4,94	H_{16}	4,76
Sauerstoff	—	—	—	O_{14}	66,67
					100,00.

Diese Säure hat also die Zusammensetzung der Traubensäure. — Die Mesoweinsäure schmilzt bei 140°; bei 195° entwickelt sie etwas Gas und färbt sie sich schwach; es

destillirt dann eine saure Flüssigkeit, in welcher ich die Anwesenheit von Pyrotraubensäure mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls und schwefelsauren Kupferoxyds nachweisen konnte. Die Mesoweinsäure ist in ihren Reactionen der Weinsäure ähnlich, unterscheidet sich von dieser jedoch durch ein wichtiges Merkmal; versetzt man nämlich ihre concentrirte Lösung behutsam mit Ammoniak oder mit essigsaurem Kali, so entsteht kein krystallinischer Niederschlag. Die Mesoweinsäure giebt mit schwefelsaurem Kalk keinen Niederschlag; aber die Lösung ihres Kalksalzes in Chlorwasserstoffsäure giebt bei dem Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag, welcher sich bei dem Schütteln nicht wieder auflöst. Dasselbe Kalksalz verhält sich zu Kali gerade so wie weinsaurer Kalk. Ich habe das Silbersalz, das Bleisalz und das Kalksalz analysirt, welche alle drei in deutlichen und glänzenden Krystallen krystallisiren. Das Silbersalz verliert bei 100° 4,59 pC. Wasser; es ergab 56,52, 56,45 und 56,39 pC. Silber; es entspricht diefs der Formel $C_8H_8Ag_2O_{12}$, H_4O_2. Die Formel des Bleisalzes ist $C_8H_8Pb_2O_{12}$, H_4O_2, die des Kalksalzes $C_8H_8Ca_2O_{12}$, $H_{16}O_8$.

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs ich in der Mutterlauge von dem mit Weinsäure bereiteten sauren mesoweinsauren Ammoniak noch ein Ammoniaksalz gefunden habe, aus welchem ich Pyroweinsäure isolirt habe. Also verwandelt sich die Weinsäure bei langem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure theilweise in Traubensäure, Pyroweinsäure und Mesoweinsäure.

Ueber Bestimmung des in der Respiration ausgeschiedenen Wasserstoff- und Grubengases;

von Dr. *Max Pettenkofer* und Dr. *C. Voit.*

Wir haben in einer Abhandlung im II. Supplementbande S. 70 der Annalen erwähnt, dafs die von uns angegebenen Mengen Wasserstoff- und Grubengas nothwendiger Weise um das zu hoch sein müssen, was von diesen Gasen bereits in der in den Apparat einströmenden Luft enthalten ist. Obwohl diese Mengen voraussichtlich nur äufserst gering sein konnten, so hielten wir es nach dem von uns angenommenen Princip der Differenzbestimmungen doch für nothwendig, unseren Untersuchungsapparat dahin zu vervollständigen, dafs auch die einströmende Luft fortwährend auf Wasserstoff- und Grubengas untersucht werden kann. Nachdem diefs nun bewerkstelligt ist, haben wir das Vergnügen mittheilen zu können, dafs die von uns vordem angegebenen Mengen Wasserstoff- und Grubengas keinen wesentlichen Abzug erleiden.

Bei einem Versuche, wo binnen 24 Stunden 232336 Liter Luft durch den Apparat gingen, ergaben 1000 Liter Luft :

geglüht	0,6789 Grm. Kohlensäure	und	10,9391 Grm. Wasser,
ungeglüht	0,6776 „ „	„	10,9096 „ „ ;

bei einem zweiten Versuche, wo binnen 24 Stunden 228516 Liter Luft durch den Apparat strömten, ergaben 1000 Liter Luft :

geglüht	0,6440 Grm. Kohlensäure	und	10,6609 Grm. Wasser,
ungeglüht	0,6444 „ „	„	10,6207 „ „ .

Hieraus ergiebt sich, dafs die einströmende Luft aufser Kohlensäure keine Kohlenstoffverbindung in bestimmbarer

Menge enthält und auch der Wasserstoffgehalt verschwindend klein ist; denn

im ersten Falle ergaben sich in 24 Stunden 6,8 Grm. Wasser = 0,75 H;
„ zweiten „ „ „ „ „ „ 9,2 „ „ = 1,02 H.

Trotzdem werden wir aber diese doppelte Untersuchung der einströmenden Luft fortan beibehalten, da sie eine sehr nützliche Controle gegen zufällige Irrthümer darbietet und dadurch die Sicherheit der Resultate wesentlich vermehrt.

Ueber das dreifach-gechlorte Toluol;

von *A. Naquet* *).

In der Absicht, eine Untersuchung der chlorhaltigen Derivate der vier Kohlenwasserstoffe auszuführen, welche man mit Unrecht als die Homologen des Benzols betrachtet, begann ich mit dem Studium der chlorhaltigen Derivate des Toluols. Da das einfach-gechlorte Toluol schon von Deville und dann von Cannizzaro und das zweifach-gechlorte Toluol schon von Beilstein untersucht worden ist, suchte ich die Producte weiter vorgeschrittener Substitution zu erhalten. Diese Producte sind äufserst schwierig rein zu erhalten, da sie ihres hohen Siedepunktes wegen nicht unter dem gewöhnlichen Luftdruck destillirt werden können, ohne dafs sie Zersetzung erleiden. Um dem vorzubeugen, mufste ich die fractionirten Destillationen im luftverdünnten Raume vornehmen. Nach einer beträchtlichen Zahl von Destillationen erhielt ich eine geringe Menge eines Körpers, welcher bei

---

*) Compt. rend. LV, 407.

der Analyse 42,39 pC. C, 2,89 H und 53,93 Cl ergab, entsprechend der Formel $C_7H_5Cl_3$, nach welcher sich 42,96 pC. C, 2,56 H und 54,47 Cl berechnen. Der bei dieser Analyse sich zeigende Verlust an Kohlenstoff und an Chlor, zusammen 0,89 pC. betragend, rührt davon her, dafs das dreifach-gechlorte Toluol mit Begierde Wasser anzieht. Die Verwandtschaft dieses Körpers zum Wasser ist so grofs, dafs er das Wasser aus der atmosphärischen Luft anzieht und Spuren davon selbst nach langem Trocknen über Chlorcalcium zurückhält; ich habe mich hiervon mittelst entwässerten schwefelsauren Kupfers überzeugt, welches sich in Berührung mit dieser Flüssigkeit stets etwas bläut.

Das dreifach-gechlorte Toluol $C_7H_5Cl_3$ ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem und aromatischem Geruch; es reizt die Haut stark; es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck gegen 240°, wobei es sich theilweise zersetzt; im luftverdünnten Raume unter $0{,}010^m$ Quecksilberdruck geht es zwischen 135 und 143° über; das specifische Gewicht wurde = 1,44 gefunden.

Ich werde das chemische Verhalten dieses Körpers weiter untersuchen, und namentlich auch, ob er nicht mit einer nach derselben Formel zusammengesetzten Chlorverbindung identisch ist, welche Schischkoff und Rosing bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl erhalten haben.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf zwei- u. dreifach-gechlortes Toluol;

von *Demselben* *).

Cannizzaro hat beobachtet, dafs das einfach-gechlorte Toluol bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung zu Aethyl-

*) Compt. rend. LVI, 129.

benzyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$ umgewandelt wird. Es schien mir von Interesse zu sein, die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes und dreifach-gechlortes Toluol zu untersuchen, welche letztere Verbindung ich vor einiger Zeit kennen gelehrt habe *).

Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol. — Wicke hat eine dem Acetal analoge Verbindung von Aethyloxyd und Benzoësäure-Aldehyd, $C_7H_6O . C_4H_{10}O$, erhalten, indem er Chlorobenzol mit Natriumäthylat behandelte. Er hat zugleich angegeben, dafs bei Anwendung alkoholischer Kalilösung an der Stelle von Natriumäthylat Benzoësäure-Aldehyd erhalten wird. Später hat Beilstein gezeigt, dafs das zweifach-gechlorte Toluol mit dem Chlorobenzol identisch ist; doch erhielt er durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung keine Spur Benzoylwasserstoff; übrigens hat er die hierbei sich bildenden Producte nicht weiter untersucht.

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen. Ich habe mehrere Tage lang zweifach-gechlortes Toluol mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Bei dem Oeffnen der Röhren entwich kein Gas; die Flüssigkeit wurde im Wasserbad eingedampft, um den Alkohol zu verjagen, und der Rückstand mit Wasser behandelt. Es bildete sich eine oben aufschwimmende Schichte einer öligen Flüssigkeit, welche mittelst eines Trichters abgeschieden wurde.

Da sich das zweifach-gechlorte Toluol niemals durch fractionirte Destillation ganz frei von einfach-gechlortem Toluol erhalten läfst, so enthielt diese ölige Flüssigkeit eine geringe Menge von Cannizzaro's Aethylbenzyläther, und

*) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz. D. R.

es war defshalb nöthig, sie der fractionirten Destillation zu unterwerfen.

Der bei 215 bis 225° übergehende Theil der Flüssigkeit ergab bei der Analyse 62,76 pC. Kohlenstoff und 6,25 pC. Wasserstoff, welche Zahlen den von der Formel $C_9H_{11}ClO$ geforderten sehr nahe kommen. Da sie indefs mit den theoretischen Zahlen noch nicht hinlänglich übereinstimmen, wurde die Flüssigkeit noch einmal der fractionirten Destillation unterworfen. Jetzt gab der bei 218 bis 222° übergegangene Theil 62,53 pC. Kohlenstoff und 6,06 pC. Wasserstoff, welche Zahlen von den theoretischen, was den Kohlenstoffgehalt betrifft, noch mehr abweichen, als die vorhergehenden. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde zuletzt eine Flüssigkeit erhalten, die fast vollständig zwischen 215 und 220° überging; und diese ergab bei der Analyse Zahlen, welche den von der Formel $C_9H_{11}ClO$ geforderten genau entsprechen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	63,38	63,34
Wasserstoff	5,86	6,04
Chlor	20,77	20,82.

Die Bildung dieses Körpers kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$C_7H_6Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = KCl + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C_9H_{11}ClO.$$

Diese Flüssigkeit ist farblos, von angenehmem Geschmack; sie siedet ohne Zersetzung bei 215 bis 220°, wobei der Siedepunkt gegen 218° einige Zeit constant bleibt. Das specifische Gewicht wurde bei 14° = 1,121 gefunden. Sie scheint, nach der Formel zu schliefsen, dem Chloroäthylin des gewöhnlichen Aldehyds analog zu sein, welches Wurtz und Frapolli durch Einleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffgas in eine Mischung von Aldehyd mit wasserfreiem Alkohol erhalten haben. Doch will ich mich hierüber vor genauerer Untersuchung der Eigenschaften der eben von mir beschriebenen Chlorverbindung nicht mit Bestimmtheit aussprechen.

Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf dreifach-gechlortes Toluol. — Eine Mischung von alkoholischer Kalilösung mit dreifach-gechlortem Toluol wurde in Glasröhren eingeschmolzen und einige Stunden lang auf 100° erhitzt; dann wurden die Röhren geöffnet, aus dem Inhalt im Wasserbade der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Es schied sich eine nur wenig betragende ölige Schichte ab, welche aus dem vorstehend besprochenen Körper bestand; sie rührte von der geringen Menge zweifach-gechlorten Toluols her, von welcher man das dreifach-gechlorte Toluol durch fractionirte Destillation nicht ganz befreien kann. Die wässerige Lösung wurde abgesondert und nach dem Filtriren mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; es bildete sich ein weifser, in Aether löslicher Niederschlag.

Diese Verbindung, aus ihrer ätherischen Lösung abgeschieden, zeigt saure Eigenschaften; ihr Geruch ist der der Benzoësäure; ihr Kalksalz krystallisirt in Nadeln, welche unter dem Mikroscop betrachtet mit denen des benzoësauren Kalks identisch zu sein scheinen. Die Krystalle sind von denen des salylsauren Kalks von Kolbe und Lautemann ganz verschieden, wie durch Lautemann selbst festgestellt worden ist.

Diese Säure wurde in Alkohol gelöst und in die Lösung ein Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet; durch Zusatz von Wasser liefs sich dann eine Flüssigkeit ausscheiden, welche bei der Destillation zwischen 210 und 212° überging und bei der Analyse die dem benzoësauren Aethyl $\mathrm{C_9H_{10}O_2}$ entsprechende Zusammensetzung ergab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	71,58	71,74	72,00
Wasserstoff	6,74	7,11	6,66.

Die Umwandlung des dreifach-gechlorten Toluols zu benzoësaurem Kali läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$C_7H_5Cl_3 + 4\,{K \atop H}\Theta = 2\,{H \atop H}\Theta + {C_7H_5\Theta \atop K}\Big\}\Theta + 3\,KCl.$$

Diese Reaction ist derjenigen analog, mittelst welcher man das Chloroform zu ameisensaurem Kali umwandelt; sie macht es wahrscheinlich, dafs das dreifach-gechlorte Toluol mit dem durch Schischkoff und Rosing durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl erhaltenen Körper identisch sei.

Die hier dargelegten Untersuchungen sowie die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber das Chlorobenzol;

von *A. Cahours* *).

Ich will, aus Veranlassung der von Naquet **) gemachten Mittheilung, einige Resultate vorlegen, welche ich bisher nicht veröffentlicht und der nächsten Ausgabe meines Lehrbuchs der Chemie vorbehalten habe.

In meiner Arbeit über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige organische Substanzen habe ich gezeigt, dafs alle Aldehyde aus der Benzoësäure-Reihe bei der Einwirkung jenes Chlorids ihren Sauerstoff gegen eine äquivalente Menge Chlor austauschen, während das Phosphorsuperchlorid zu Phosphoroxychlorid umgewandelt wird; was ausgedrückt wird durch die Gleichung :

$$PCl_5 + C_{2m}H_{2n}O_2 = PCl_3O_2 + C_{2m}H_{2n}Cl_2.$$

Speciell giebt das Bittermandelöl die von mir als *Chlorobenzol* bezeichnete Verbindung $C_{14}H_6Cl_2$:

*) Compt. rend. LVI, 222.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz. D. R.

$$PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2 + C_{14}H_6Cl_2.$$

Später erkannte ich bei der Vergleichung der Eigenschaften dieses Productes und des zweifach-gechlorten Toluols die Identität beider Körper, was ich in dem III. Bande meines Lehrbuchs in folgender Weise aussprach :

„Das einfach-gechlorte Toluol zeigt nach Cannizzaro, welchem man die Entdeckung dieser interessanten Thatsachen verdankt, die vollständigste Identität mit dem Chlorbenzyl, d. h. dem Chlorwasserstoffsäureäther der Benzoë-Reihe.

„Ich meinerseits habe mich davon überzeugt, dafs das zweifach-gechlorte Toluol seinen Eigenschaften nach mit dem Chlorobenzol identisch ist und also auch durch Destillation mit rothem Quecksilberoxyd Bittermandelöl bilden kann. Mittelst des Toluols kann man somit leicht den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol und das zugehörige Aldehyd erhalten."

Einige Monate später wies Beilstein diese Identität noch bestimmter durch die vergleichende Untersuchung beider Substanzen nach.

Durch die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf das Chlorobenzol, sowohl im zerstreuten Licht als bei Mitwirkung von Wärme und directem Sonnenlicht, habe ich eine Gruppe von Substitutionsderivaten erhalten, deren Zusammensetzung durch die Formeln :

$$C_{14}H_5Cl_3 ;\ C_{14}H_4Cl_4 \text{ und } C_{14}H_2Cl_6$$

ausgedrückt ist und welche mit den Verbindungen identisch sind, die bei der gegenseitigen Einwirkung von Chlor und Toluol (Benzoën) entstehen und von H. Sainte-Claire Deville in seiner Arbeit über das Toluol so vollständig beschrieben worden sind; ich würde diese Resultate, da sie einzeln betrachtet nur wenig Wichtigkeit bieten, nur gelegentlich veröffentlicht haben.

Das letzte Glied in der Reihe jener Substitutionsderivate, $C_{14}H_2Cl_6$, krystallisirt sehr gut und zeigt alle die Eigen-

schaften, welche Deville für das sechsfach-gechlorte Toluol angiebt. Die längere Einwirkung des Chlors auf das Chlorobenzol, verglichen mit der dieses Elementes auf das zweifach-gechlorte Toluol, dient also noch zur Bestätigung der Identität beider Substanzen. Indessen, wenn nicht die Verfahrungsweise, deren ich mich bei meinen Untersuchungen über das Chlorobenzol bedient habe, von der durch Naquet befolgten verschieden ist, müfste man für diesen Körper und das zweifach-gechlorte Toluol sehr bemerkliche Verschiedenheiten annehmen, wie aus den jetzt mitzutheilenden Versuchen zu schliefsen wäre.

Ich hatte vor längerer Zeit beobachtet, dafs bei dem Erhitzen von Chlorobenzol mit alkoholischer Kalilösung in geschlossenen Gefäfsen eine beträchtliche Menge Bittermandelöl gebildet wird, welches regelmäfsig zwischen 180 und 182° siedet und bei der Einwirkung der Luft zu einer schönen Krystallisation von Benzoësäure wird; Wicke hat dasselbe Resultat erhalten. Bei dem Durchlesen des Aufsatzes von Naquet fragte ich mich, ob ich nicht einen Irrthum begangen habe, und ich habe noch einmal Versuche angestellt, die mich aber zu demselben Resultate führten, wie meine früheren.

Bei dem Erhitzen einer Mischung von Chlorobenzol und alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° tritt rasch Einwirkung ein, und man sieht bald Chlorkalium sich ausscheiden, dessen Menge sich, wenn der Versuch einige Stunden gedauert hat, nicht mehr vermehrt. Man öffnet dann die Röhren und scheidet die alkoholische Flüssigkeit von den Krystallen, die man mit Alkohol abwascht. Wird der Alkohol aus den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein schweres, sehr stark nach Bittermandelöl riechendes Oel ab. Dieses Oel destillirt nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst

Chlorcalcium bei der Rectification fast ganz zwischen 180 und 184° über; zuletzt steigt die Temperatur rasch und die letzten Portionen gehen zwischen 210 und 220° über. Letzteres Product, dessen Menge höchstens ein Zehntel von der des rohen Oels beträgt, ist chlorhaltig, und es ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, die von Naquet beschriebene Substanz.

Der zuerst übergegangene Theil gab mir bei wiederholter Rectification eine regelmäfsig zwischen 180 und 182 siedende Flüssigkeit, die an der Luft direct zu Benzoësäure umgewandelt wird und bei der Einwirkung auf Kalihydrat bei 200° rasch benzoësaures Kali bildet. Durch Ammoniak wird sie zu Hydrobenzamid umgewandelt; mit zweifach-schwefligsauren Alkalien bildet sie krystallinische Verbindungen, und bei Einwirkung von Cyankalium und alkoholischer Kalilösung giebt sie Benzoïn. Dieses Product besitzt also die Eigenschaften des Bittermandelöls, und der Analyse zufolge auch die Zusammensetzung desselben. So hat die Einwirkung des Kali's auf das Chlorobenzol, so oft ich den Versuch angestellt habe, mir dieselben Resultate ergeben. Die fast allein auftretende Substanz, welche bei der Einwirkung der beiden genannten Körper entsteht, ist Benzoylwasserstoff; dieses Resultat ist aber von demjenigen ganz verschieden, welches Naquet bezüglich der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol angiebt. Beruhen diese Verschiedenheiten auf den Mengenverhältnissen der zur Einwirkung kommenden Körper, oder hat das Chlorobenzol noch etwas von seiner ursprünglichen Constitution behalten, was es so leicht geneigt macht, wieder, so oft man ihm Sauerstoff im Entstehungszustand darbietet, in Benzoylwasserstoff überzugehen?

Als ich Chlorobenzol unter Wasser in einer Flasche stehen liefs, in welche die Luft Zutritt hatte, sah ich in der öligen Flüssigkeit eine schöne krystallinische Substanz sich bilden, die in Wasser löslich war, beim Erkalten dieser Lö-

sung sich in langen seideartigen Nadeln abschied, und welcher nach der Analyse die Zusammensetzung der Benzoësäure zukommt. Die Umwandlung, welche das Chlorobenzol unter diesen Umständen zeigt, liefs mich denken, dafs zuerst Zersetzung des Wassers und Bildung von Bittermandelöl stattgefunden habe, welches letztere durch directe Absorption von Sauerstoff schliefslich in Benzoësäure übergeführt worden sei. Um diese Vermuthung zu prüfen, schmolz ich Chlorobenzol und Wasser in Glasröhren ein, die ich dann 24 bis 36 Stunden lang auf 125 bis 135° erhitzte; es bildete sich ein auf der wässerigen Lösung aufschwimmendes Oel, welches den deutlichsten Bittermandelgeruch hatte. Das von der stark sauren Flüssigkeit (einer rauchenden Lösung von Chlorwasserstoffsäure) getrennte Oel wurde nach einander mit alkalischer Lauge, dann mit reinem Wasser gewaschen, und mittelst wasserfreien Chlorcalciums entwässert; es siedete nun regelmäfsig zwischen 180 und 182°. Nach dem specifischen Gewichte, dem Siedepunkt, der Einwirkung des Sauerstoffs, der des Ammoniaks und der zweifach-schwefligsauren Alkalien ist diese Substanz Nichts Anderes als ganz reiner Benzoylwasserstoff, und die Identität mit dem letzteren wird durch die Analyse bestätigt. Dieser sehr einfache Vorgang erklärt sich gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\text{Chlorobenzol}}{C_{14}H_6Cl_2} + 2\,HO = 2\,HCl + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2}$$

Eine wässerige Kalilösung giebt ganz ähnliche Resultate; nur tritt hier Chlorkalium an der Stelle des Chlorwasserstoffs auf.

Als ich Chlorobenzol auf eine Lösung von Ammoniakgas in Alkohol von 0,80 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren einwirken liefs, beobachtete ich eine reichliche Krystallisation von Chlorammonium, während der Alkohol eine ölige Flüssigkeit von den Eigenschaften des Benzoylwasserstoffs gelöst hielt.

Fassen wir die Resultate zusammen : Das Chlorobenzol giebt bei Einwirkung des Chlors eine Reihe von Substitutionsderivaten, welche mit den von Deville durch Behandlung des Toluols mit Chlor erhaltenen identisch sind; während es bei Einwirkung einer grofsen Zahl von sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft Bittermandelöl hervorzubringen strebt und so durch ganz einfachen Austausch wieder zu der Substanz wird, aus welcher es entstanden ist. Wenn man diese Resultate mit den von Naquet mitgetheilten zusammenhält, so scheint sich zu ergeben, dafs, wenn das Chlorobenzol und das zweifach-gechlorte Toluol sich in gewissen Beziehungen identisch verhalten, es auch andere Reactionen giebt, bei welchen diese Identität keine absolute ist.

Ueber das zweifach- und das dreifach-gechlorte Toluol;

von *A. Naquet* *).

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand **) habe ich angekündigt, dafs ich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol eine Verbindung von der Formel $\Theta_9H_{11}Cl\Theta$ erhalten hatte; gemäfs der Gleichung

$$\Theta_7H_6Cl_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_9H_{11}Cl\Theta.$$

Etwas später besprach Cahours ***) die von ihm erhaltenen und von den meinigen etwas abweichenden Resultate. Durch Behandlung von Chlorobenzol mit alkoholischer Kali-

*) Compt. rend. LVI. 482.

**) Vgl. S. 249 dieses Bandes. *D. R.*

***) Vgl. die vorhergehende Abhandlung. *D. R.*

lösung hatte er Bittermandelöl und einen chlorhaltigen Körper erhalten, welcher vermuthlich mit dem von mir beschriebenen identisch ist. Er hat zugleich darauf aufmerksam gemacht, dafs, sobald die Identität des zweifach-gechlorten Toluols und des Chlorobenzols nachgewiesen ist, meine Resultate ihm allem dem entgegen zu sein scheinen, was man erwarten konnte.

Da das bei meinen Versuchen in Anwendung gebrachte zweifach-gechlorte Toluol einfach-gechlortes Toluol enthielt, hatte ich zugleich mit der Chlorverbindung $C_9H_{11}ClO$ eine gewisse Menge von Cannizzaro's Aethylbenzyläther, welcher bei 185° siedet, erhalten.

Bei dem Durchlesen des Aufsatzes von Cahours fragte ich mich, ob diese Portionen der Flüssigkeit nicht Benzoylwasserstoff enthalten. Ich hatte diesen letzteren Körper nicht darin gesucht, und er konnte um so eher darin enthalten sein, als die Procentzusammensetzung des Benzoësäure-Aldehyds und die des Aethylbenzyläthers sich sehr nahe kommen und somit in einem Gemische einer grofsen Menge der einen Substanz mit einer kleinen Menge der anderen die letztere sich der Erkennung durch die Elementaranalyse entziehen kann.

Ich habe die Flüssigkeiten mit concentrirter Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron behandelt. Der gröfste Theil des Productes blieb unangegriffen; aber ich habe doch einige Krystalle erhalten, aus welchen ich eine mit dem Geruch des Bittermandelöls begabte Flüssigkeit isoliren konnte. Die Menge dieser Flüssigkeit war zu gering für eine Analyse; aber es ist offenbar, dafs sie Benzoësäure-Aldehyd sein mufste.

Ich habe somit, wie Cahours, bei der in Rede stehenden Einwirkung Bittermandelöl und einen chlorhaltigen Körper erhalten; nur war das Verhältnifs der Mengen beider Substanzen das umgekehrte.

Ich habe mich gefragt, ob die Bildung von Bittermandelöl bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf zweifach-

gechlortes Toluol nicht von der Temperatur abhänge. Um hierüber Auskunft zu erlangen, habe ich 200 Grm. zweifach-gechlortes Toluol mit einer gesättigten Lösung von Kali in Alkohol gemischt. Das Gemische erwärmte sich beträchtlich. Als die Temperatur wieder zu sinken schien, brachte ich den das Gemische enthaltenden Kolben in ein Wasserbad, und ich setzte einen Liebig'schen Kühler auf, um den verdampfenden Alkohol stetig condensirt in den Kolben zurückfliefsen zu lassen. Nach 4 bis 5 Stunden verdampfte ich den Alkohol und behandelte den Rückstand mit Wasser; das aufschwimmende Oel wurde destillirt, dann mit einer sehr concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt. Diesmal erhielt ich keine Krystalle, wenigstens nicht in bemerklicher Menge.

Da ich bei meinen vorhergehenden Versuchen auf 150° erhitzt hatte, mufste ich schliefsen, dafs bei niederer Temperatur weniger Neigung zur Bildung von Bittermandelöl vorhanden ist. Doch waren alle meine Versuche vergeblich, die Chlorverbindung $Ꝋ_9H_{11}ClΘ$ durch weitere Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder mittelst Silberoxyd zu Benzoylwasserstoff umzuwandeln.

Ich mufs hinzufügen, dafs meine Versuche die von Beilstein bestätigen, welcher, als er alkoholische Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol einwirken liefs und unter den Producten der Einwirkung speciell nach Bittermandelöl suchte, keine Spur von demselben fand.

Soll man hiernach annehmen, dafs das zweifach-gechlorte Toluol und das Chlorobenzol identisch seien, oder nicht? Wenn man daran denkt, dafs die Identität, um welche es sich hier handelt, sich in den anderen Reihen nicht wiederfindet — wie diefs Friedel gezeigt hat —, so möchte man versucht sein, diese Identität zu leugnen. Aber es ist gewifs, dafs diefs nur eine Hypothese ist, welche noch der Begründung entbehrt. Ich habe, wie Cahours, Bittermandelöl erhalten. Vielleicht sind die Bedingungen, unter welchen wir

operirten, (Concentration der Flüssigkeiten, Temperatur, Dauer des Versuchs) allein die Ursache gewesen, wefshalb die von uns erhaltenen Resultate unter einander abwichen.

Ich will hier noch eine neue Beobachtung mittheilen, welche ich bezüglich des dreifach-gechlorten Toluols gemacht habe.

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dafs dieser Körper sich bei Einwirkung der Alkalien zu Benzoësäure umwandelt, wurde ich zu der Vermuthung geführt, er möge mit einer, dieselbe Formel besitzenden Substanz identisch sein, welche Schischkoff und Rosing durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl bei 200° erhalten hatten.

Ich habe, um hierüber zu entscheiden, das dreifach-gechlorte Toluol mehrere Tage lang mit Wasser auf 200° erhitzt; es bildete sich keine Benzoësäure. Da Schischkoff und Rosing im Gegentheil angeben, dafs die von ihnen erhaltene Chlorverbindung schon bei dem Erhitzen mit Wasser auf 150° sich zu Benzoësäure umwandelt, so ist offenbar der von ihnen beschriebene Körper mit dem dreifach-gechlorten Toluol nicht identisch.

Diese Thatsache, dafs die chlorhaltigen Derivate des Toluols, obgleich sie sich zu Benzoësäure umwandeln können, doch nur isomer und nicht identisch sind mit den nach derselben Formel zusammengesetzten Verbindungen, welche man direct mittelst der Benzoësäure darstellt, dürfte der von mir aufgestellten Hypothese zur Stütze dienen, nach welcher man eine Identität des zweifach-gechlorten Toluols mit dem Chlorobenzol nicht mehr anzunehmen hätte, obgleich bei einer Menge von Reactionen das zweifach-gechlorte Toluol sich zu Benzoylwasserstoff umwandelt.

Eine andere Bemerkung, welche diese Anschauungsweise unterstützen würde, ist, dafs das zweifach-gechlorte Toluol bei der Einwirkung an der Luft niemals zu Benzoësäure wird,

während Cahours in solchem Falle für das Chlorobenzol diese Umwandlung beobachtete.

Ich fasse das hier Erörterte zusammen : Unter den Umständen, unter welchen ich arbeitete, bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol nur wenig Benzoylwasserstoff. Es erklärt sich diefs, wenn man die Identität des zweifach-gechlorten Toluols mit dem Chlorobenzol nicht mehr anerkennt, welche Annahme durch mehrere Beobachtungen unterstützt wird, welche man aber jetzt noch nur unter allem Vorbehalt zugeben kann.

Ueber die Absorption von Gasen durch Kohle;

von Dr. *Angus Smith* *).

In dieser Mittheilung, welcher andere über denselben Gegenstand folgen werden, werden nur die Resultate angegeben, welche sich auf Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure beziehen. Die merkwürdige Thatsache, dafs Kohle den Sauerstoff absorbirt, während sie auf den Stickstoff der atmosphärischen Luft nicht einwirkt, scheint bisher übersehen worden zu sein, obgleich es bekannt war, dafs Sauerstoff leichter absorbirt wird als Stickstoff; oder. um die Worte des von Liebig und Poggendorff herausgegebenen Handwörterbuchs der Chemie zu gebrauchen: „Parrot, Grindel, Vogel und Saussure haben nachgewiesen, dafs eine der atmosphärischen Luft ausgesetzte Kohle mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbirt, so dafs bei einem gewissen Verhältnifs der Luft zur Kohle nur Stickstoff übrig bleibt." Der Verf.

*) Auszug aus einer der Royal Society zu London vorgelegten Abhandlung, mitgetheilt vom Verfasser.

hat gezeigt, dafs während einer gewissen Zeit kein Stickstoff absorbirt, sondern nur Sauerstoff durch die Kohle aus der Luft aufgenommen wird, und dafs eine ähnliche Scheidung der Gase eintritt, wenn Sauerstoff und Wasserstoff der Einwirkung der Kohle ausgesetzt werden. Doch kann diefs nur innerhalb gewisser Grenzen stattfinden; wird mit Sauerstoff gesättigte Kohle in Stickgas gebracht, so tritt selbst Sauerstoff aus, um einer gewissen Menge Stickstoff Platz zu machen. Obgleich dieses Resultat in einem gewissen Grade von der Compressibilität der Gase abhängt, findet dabei ohne Zweifel doch auch Electricitätserregung in dem porösen Körper statt. Im Zusammenhang hiermit entwickelt der Verf. im theoretischen Theil seiner Abhandlung die Gründe, wefshalb er nicht glaubt, dafs zwischen der s. g. physikalischen Anziehung, die sich in der Cohäsion äufsert, und derjenigen Anziehung, welche chemische Verbindung zum Endresultat hat und chemischer Verwandtschaft zugeschrieben wird, eine Unterscheidung zu machen sei. Die Körper zeigen eine Neigung zur Verbindung und ziehen sich einander an, aber das Endresultat — wirkliche Verbindung — ist nicht immer möglich, obgleich nur dann, wenn es möglich ist, der Vorgang selbst ein rein chemischer genannt werden kann. Der Verf. hat, um die Vervielfältigung in den Annahmen von Naturkräften oder in den Benennungen von solchen zu vermeiden, erörtert, dafs die s. g. physikalischen und die s. g. chemischen Wirkungen auf einerlei Ursache beruhen, und die ersteren nur unvollständige, die letzteren vollständigere Wirkungen sind.

Wird ein Stück Kohle, welches Stickstoff absorbirt enthält, in eine mit Sauerstoff gefüllte und mit Quecksilber abgesperrte Glasröhre gebracht, so tritt zuerst Stickstoff aus, so dafs das Quecksilber in der Röhre bedeutend sinkt, und dann wird Sauerstoff absorbirt. Ist nur wenig Stickstoff zugegen und das Absorptionsvermögen des Sauerstoffs sehr grofs, so zeigt sich diefs nicht. Die Erscheinung läfst sich

häufiger mit anderen Gasen wahrnehmen, welche weniger rasch absorbirt werden als Sauerstoff.

Der Sauerstoff kann nicht durch Erwärmen oder durch siedendes Wasser ausgetrieben werden. An seiner Stelle giebt dann die Kohle Kohlensäure aus. Die Verbindung des Sauerstoffs mit vermuthlich den feinsten Theilen der Kohle ist bei Temperaturen selbst noch unter dem Siedepunkt des Wassers eingetreten. Es ist noch nicht ermittelt, bei wie weit unter diesem Punkte liegenden Temperaturen.

Thierkohle besitzt dieses Verbindungsvermögen in viel höherem Grade als Holzkohle, wahrscheinlich weil sich die erstere in einem Zustand feinerer Vertheilung befindet.

Holzkohle absorbirt Sauerstoff, wenn in das reine Gas gebracht, einen Monat lang, Kohlensäure nur während kurzer Zeit und Wasserstoff während noch kürzerer. Der Verf. ist der Ansicht, dafs der Absorption von Sauerstoff durch die Gegenwart der entstehenden Kohlensäure die Grenze gesteckt wird. Er betrachtet den gröfseren Theil der festen Oberfläche der Erde als einen porösen Körper, in welchem fortwährend ein Austausch von Gasen durch Absorption und Entwickelung derselben vor sich geht.

Ferner wurde erwähnt, dafs auch Quecksilber von der Kohle absorbirt wird, wenn man die letztere rothglühend in dieses Metall untertaucht. Natürlich wird dann die Kohle rasch abgekühlt und das Quecksilber durch den Luftdruck in die Poren derselben eingetrieben; aber dafs das Eindringen des Quecksilbers nicht hierauf allein beruht, zeigt sich bei dem Zusatz von Wasser, wo das Quecksilber augenblicklich aus dem Innern der Kohle an die Oberfläche ausgetrieben wird. Es ist diefs ein ganz auffallendes Beispiel von Oberflächen-Wirkung.

Ausgegeben am 19. Mai 1863.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

II. Supplementbandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs des Ozons;

von Professor Dr. *L. v. Babo* *).

(Hierzu Tafel IV.)

In der chemischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher in Karlsruhe hatte ich die Ehre, einen Vortrag über einen zur Darstellung von ozonisirter Luft bestimmten Apparat zu halten, welcher in den Verhandlungen jener Versammlung Seite 168 beschrieben ist. Es entspann sich in Folge dessen eine Discussion über die Natur des Ozons, die mit der Aufforderung an mich endete, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Seit jener Zeit habe ich mich vielfach mit Versuchen über Ozon beschäftigt, deren Resultate im Folgenden beschrieben werden sollen.

I. *Versuche über den Wasserstoffgehalt des Ozons.*

Die Frage, ob das Ozon eine Modification oder eine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs sei, ist zwar jetzt von verschiedenen Seiten dahin beantwortet worden, dafs es

*) Aus den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br., Band III, Heft I vom Verfasser mitgetheilt.

keinen Wasserstoff enthalte. Dennoch glaube ich, die über diesen Punkt angestellten Versuche nicht übergehen zu dürfen, da sie neue Beweise hierfür liefern.

Der Apparat, Fig. 1, dessen ich mich bediente, war folgender : Eine 1 Meter lange, etwa 3 Centimeter weite Glasröhre, an einem Ende geschlossen, wurde zu $^2/_3$ mit einer Mischung von reinem chlorsaurem Kali (20 Th.), Kochsalz (10 Th.), Mangansuperoxyd (1 Th.) gefüllt and an dem offenen Ende so weit ausgezogen, dafs sie durch ein Caoutchoucröhrchen mit den übrigen Theilen des Apparats verbunden werden konnte. Diese Mischung, deren ich mich zur Darstellung des Sauerstoffs bei fast allen folgenden Versuchen bediente, vertheilte man in der ganzen Länge der Röhre, so dafs durch fortschreitendes Erhitzen einzelner Stellen eine gleichmäfsige Entwickelung von wenigstens 30 Liter Sauerstoff erzielt werden konnte.

An diese horizontal auf passenden Stativen befestigte Röhre schlofs sich ein kleiner Kugelapparat, ähnlich denen, deren man sich bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp und Will bedient, gefüllt mit Schwefelsäure, um an dem Durchgang der Sauerstoffblasen die Stärke der Gasentwickelung beobachten zu können. Dann folgte eine mit reinem Natronkalk gefüllte $^1/_2$ Meter lange Röhre, deren Zweck war, etwa dem Sauerstoff beigemischtes Chlor zu absorbiren. Eine mit fein gepulvertem Zink gefüllte 3 Decimeter lange Röhre, die sich daran schlofs, unterstützte die Wirkung dieser Natronkalkröhre. Der hierdurch gereinigte Sauerstoff wurde in einer 3 Decim. langen Röhre durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet und trat aus ihr in den Ozonisationsapparat, welchen ich früher beschrieben habe *). Das Ende der Röhre

*) Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br., Bd. II, Nr. 21, Seite 331. — Dieser Apparat, durch welchen

war conisch geschliffen und konnte ohne Vermittlung von Kork oder Caoutchouc mit den Absorptionsapparaten für das Ozon verbunden werden.

---

nach mit den bisher angewendeten Apparaten angestellten Versuchen die stärkste Ozonisation von Luft oder Sauerstoff hervorgebracht werden kann, besteht in einer Röhre, in welcher ein Uebergehen von Electricität von starker Spannung ohne Funken stattfindet. Siemens hat dieses durch Anwendung einer Art von doppelter Leidner Flasche, zwischen deren Belegungen sich ein durch Glaswandungen abgesperrter Luftraum befindet, zu erreichen gesucht. Indem er durch letzteren einen Luftstrom leitet und die beiden Belegungen mit den Drähten eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung setzt, erhält er eine allerdings ziemlich stark ozonisirte Luft; die Belegungen sind so weit von einander entfernt, dafs die Wirkung bei Anwendung eines gewöhnlichen Ruhmkorff'schen Apparates verhältnifsmäfsig schwach zu nennen ist.

Die Wirkung wird um so stärker, je lebhafter der Uebergang der Electricität an möglichst vielen Punkten durch den Luftstrom stattfindet. Man erreicht dieses durch eine in folgender Weise vorgerichtete Ozonisationsröhre.

In eine Röhre von 6 bis 8 Millim. Weite und 6 Decim. Länge werden 8 bis 10 Paare in Glasröhren eingeschmolzener Drähte eingefügt, welche den Uebergang der Electricität vermitteln.

Diese Röhren werden vor der Glasbläserlampe aus einer weiten Glasröhre gezogen und haben etwa eine Weite von 0,3 Millim. und eben so starke Wandungen. In deren Lumen wird ein dünner Kupferdraht eingeschoben, wie er zum Ueberspinnen von Violinsaiten benutzt wird. Das eine Ende der Röhre ist schon vorher zugeschmolzen, das andere ragt über das Ende des eingeschobenen Drahtes um 1 Centim. vor. Nun wird ein dünner Platindraht ebenfalls durch dieses Ende so weit eingeführt, dafs er den Kupferdraht berührt, und ersterer luftdicht eingeschmolzen; das freie Ende ragt etwa 4 Centim. hervor.

Solcher Röhren, die also auf der einen Seite in einen eingeschmolzenen Platindraht enden, auf der andern ganz geschlossen sind, werden je zwei durch einen Glastropfen so verbunden, dafs die entgegengesetzten Enden aneinander zu liegen kommen, und 8 bis 12 Paare in die Röhre so weit eingeführt, dafs nur noch die Drähte hervorragen. Diese werden unter sich und mit einem etwas dickeren Platindraht von 5 Centim. Länge verbunden. Das ganze System von Röhren, die 5 bis 8 Centim. kürzer sind als

Bevor man zu den Versuchen selbst schritt, wurde hier

---

die äufsere Röhre, wird nun durch diese geschoben und die auf der anderen Seite hervorragenden Platindrähte in ähnlicher Weise verbunden. Ist diefs geschehen, so schiebt man das System in die Mitte der äufseren Röhre und biegt die Platindrähte über deren Rand auf beiden Seiten nach Aufsen, wodurch das Röhrensystem in seiner Lage erhalten wird. Es ist nun leicht, an die beiden Enden der Röhre passende Stücke anzuschmelzen, so, dafs die Drähte durch die Glaswandung hindurchgehen. Die Anordnung ist aus der schematischen Zeichnung Fig. 6 ersichtlich.

Verbindet man die Platindrähte der so vorgerichteten Röhre mit den Drähten eines Ruhmkorff'schen Apparates, so tritt die Electricität bei jeder Entladung durch den einen Platindraht ein, durchströmt die in den kleinen damit verbundenen Röhren enthaltenen Drähte, tritt durch deren Wandungen, die Luft und die Glaswandungen der umgekehrt gestellten Röhren in die Drähte dieser, und wird durch den anderen Platindraht in den Apparat zurückgeführt.

Während jeder Entladung beobachtet man ein eigenthümliches violettes Licht, dem ähnlich, welches sich in den Geifsler'schen Röhren zeigt.

Leitet man, während der Ruhmkorff'sche Apparat im Gang ist, durch die Röhre Luft oder Sauerstoff, so wird diese aufs Stärkste ozonisirt. Es fand sich, dafs die Ozonisation um so stärker erfolgt, je trockener die angewendete Luft ist. Den stärksten Effect erhielt ich mit Sauerstoff, der auf jede mögliche Weise gereinigt und getrocknet war. 1 Liter Sauerstoff enthielt etwa 0,005 Grm. Sauerstoff in der Form von Ozon.

Es ist schliefslich noch darauf aufmerksam zu machen, dafs die Verbindungen der Röhren, durch welche die ozonisirten Gase geleitet werden, nicht durch Caoutchouc hergestellt werden dürfen. Einestheils wird dieses aufserordentlich rasch zerstört, anderntheils dem hindurchgeleiteten Gas das Ozon entzogen. Man mufs die Röhren daher entweder durch Einschleifen oder durch Quecksilberverschlufs verbinden.

Es eignet sich der vorstehende Apparat vorzüglich, um Ozon auf verschiedene Körper einwirken zu lassen. Zum Hervorbringen eines für die gewöhnlichen Zwecke genügenden Luftstromes bedient man sich mit Vortheil eines Wassertrommelgebläses und läfst die Luft vor ihrem Eintritt in die Röhre durch einige mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt ist, gefüllte Trockenflaschen gehen, um ihr jede Spur von Feuchtigkeit zu entziehen.

eine Luftpumpe angesetzt, der Apparat luftleer gepumpt und durch Erhitzen der Sauerstoffmischung an einer Stelle mit Sauerstoff gefüllt. Diese Operation wiederholte man, nachdem man sich von dem luftdichten Verschlufs aller Verbindungen überzeugt hatte, 3- bis 4mal, um aus dem Apparat den Stickstoff möglichst vollständig zu entfernen.

Zur Absorption des Ozons benutzte man ein Apparätchen, dessen Form aus Fig. 2 zu ersehen ist. Die Kugeln wurden mit Jodkaliumlösung, der weitere Theil mit gröblich gepulvertem Jodkalium gefüllt. Ein eingeriebenes $1^1/_2$ Decim. langes Rohr, das mit durch Schwefelsäure befeuchteten Perlen gefüllt war, diente dazu, mitgerissene Feuchtigkeit zu absorbiren. Vor dem Versuch waren beide Röhren auf das Genaueste gewogen. Während nun durch den Ozonisationsapparat Sauerstoff in langsamem Strom geleitet wurde, verband man dessen Drähte mit einem kräftigen Ruhmkorff'schen Apparat und beendigte den Versuch, nachdem 4 bis 6 Liter Sauerstoff durch den Apparat gegangen waren. Die Gewichtszunahme des Apparats, während des Versuchs, mufste der Menge des aufgenommenen Ozons entsprechen, während man die Menge des ausgeschiedenen Jods und der gebildeten Jodsäure durch Titration bestimmte. Die Resultate mehrerer in dieser Weise angestellten Versuche sind folgende :

	I.	II.	III.	IV.
Ausgeschiedenes Jod	0,237	0,138	0,182	0,196
Gewichtszunahme	0,017	0,012	0,013	0,013
Aus der Jodmenge als Sauerstoff berechnetes Ozon	0,0149	0,0084	0,015	0,0123
Als HO^3 berechnetes Ozon	0,0466	0,0272	0,0358	0,0385

Diese Versuche beweisen, dafs die Menge des ausgeschiedenen Jods etwas geringer ist, als man erwarten sollte, jedoch nicht so bedeutend, als sie sein müfste, wenn das

Ozon der Formel HO^2 oder HO^3 entspräche. Seither fand ich den Grund dieser Fehlerquelle. Es ergab sich nämlich, dafs, wenn Ozon über Jod geleitet wird, eine Spur von Jod in der Form von Ozonjod fortgerissen wird und selbst durch 2 Fufs lange Schwefelsäureröhren, ohne absorbirt zu werden, hindurchgeht, worauf ich später zurückkommen werde.

Obgleich diese Versuche nicht vollständig beweisend sind, so stützen sie doch die Ansicht, dafs das Ozon keinen Wasserstoff enthalte, indem es 1) unter Umständen gebildet wurde, unter denen die Feuchtigkeit wenigstens so weit, als dieses irgend möglich ist, abgehalten war, und 2) aus den Versuchen eine Formel berechnet werden müfste, die durchaus unwahrscheinlich ist.

Um den Beweis vollständig zu liefern, fügte man nun, statt der Jodkaliumröhre, eine ebenfalls eingeschliffene 1 Meter lange Glasröhre an, welche nach dem von Baumert beschriebenen Verfahren im Innern mit einem äufserst feinen Hauch von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war. Etwa 6 Centim. von dem in die Ozonisationsröhre eingeschliffenen Ende erhitzte man diese mittelst einer Lampe zu schwachem Glühen. Es wurden nun durch den Apparat wieder 5 bis 6 Liter ozonisirter Sauerstoff geleitet. Da das Ozon an der erhitzten Stelle zerstört wurde, mufste bei Wasserstoffgehalt desselben Wasser gebildet werden und der Hauch von wasserfreier Phosphorsäure verschwinden. Dieses war nicht der Fall, sondern die Phosphorsäure blieb unverändert. Da die hindurch geleitete Ozonmenge, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, nicht unbedeutend war, so beweist dieser Versuch auf das Schlagendste, dafs das so durch Electricität entstandene Ozon bei seiner Zerstörung kein Wasser bildet, somit als wasserstofffrei betrachtet werden mufs. Diese Thatsache fand auch bei allen späteren Versuchen ihre Bestätigung darin, dafs stets um so mehr Ozon gebildet wurde, je gröfsere

Sorgfalt man auf das Trocknen der Apparate und des zu den Versuchen benutzten Sauerstoffs verwendet hatte.

II. *Einflufs der Temperatur auf die Entstehung des Ozons durch Electricität.*

Da es mir für ein weitergehendes Studium des Ozons unerläfslich schien, gröfsere Mengen des Körpers zu erhalten, hielt ich es für angemessen, den Einflufs von Temperatur, Druck und Verstärkung der electrischen Spannung zu untersuchen.

Ich begann mit der Temperatur und stellte die Versuche theils mit atmosphärischer Luft, theils mit Sauerstoff an, welcher nach der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode dargestellt und gereinigt war.

Um die Ozonbildung bei verschiedenen Temperaturen bewerkstelligen zu können, war die Ozonisationsröhre mittelst zweier Korke in ein langes Blechgefäfs so befestigt, dafs sie durch Kältemischungen abgekühlt oder durch untergestellte Lampen in Bädern erhitzt werden konnte. An die Ozonisationsröhre schlofs sich ein eingeriebener Winkel, welcher das Ozon in eine Gaswanne führte, in welcher es über Wasser aufgefangen werden konnte. Die Ozonisation selbst wurde durch einen Ruhmkorff'schen Apparat bewerkstelligt, der für jede Versuchsreihe auf möglichst gleicher Stärke der Wirkung erhalten wurde. Leider war dieses nicht vollkommen möglich, da, wenn auch die Stromstärke vollkommen gleich war, wenn man ferner die Schlagweite der Nebenschliefsung der Inductionsspirale gleichstellte, doch die Zahl der Unterbrechungen der Hauptspirale nicht ganz gleichmäfsig erhalten werden konnte. Es blieb daher nichts übrig, als zu versuchen, durch eine gröfsere Anzahl von Versuchen zu einem brauchbaren Resultat zu gelangen.

Das Ozon wurde in einer 250 CC. haltenden Flasche mit eingeriebenem Stöpsel aufgefangen und in folgender Weise bestimmt : Nachdem in die Flasche 250 CC. Ozon getreten waren, führte man in dieselbe ein dünnwandiges Glaskügelchen von 2 Centim. Durchmesser ein, welches mit reiner, Jod- und jodsäurefreier, Jodkaliumlösung gefüllt und zugeschmolzen war. Nun setzte man unter Wasser den Glasstöpsel luftdicht auf und schüttelte. Alsbald zerbrach das Kügelchen und das Ozon machte aus dem Jodkalium die entsprechende Menge von Jod frei, welche dann durch Titration mittelst unterschwefligsauren Natrons nach Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure bestimmt werden konnte. Man hielt eine Reduction des Gasvolums auf Normaldruck und Normaltemperatur für nicht geboten, da das Ozon nur einen so sehr kleinen Bruchtheil des Gesammtvolums ausmacht. Dagegen beobachtete man die Vorsicht, stets möglichst gleich lang zu schütteln, um den schädlichen Einflufs des nicht ozonisirten Sauerstoffs auf die freigewordene Jodwasserstoffsäure zu vermeiden.

Die gewonnenen Resultate sind auf 1 Liter Gas berechnet in folgender Tabelle zusammengestellt :

Temperatur.	Freies Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.	Temperatur.	Freies Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.
— 21°	14,4	0,0908	18°	17,3	0,0965
—	15,0	0,0945	—	14,9	0,0940
—	14,4	0,0908	—	19,2	0,121
—	16,2	0,1021	—	15,2	0,0959
19	13,6	0,0857	—	15,5	0,0959
12	13,8	0,0870	—	20,2	0,1340
9	16,12	0,1015	—	18,5	0,170
—	15,54	0,980	—	18,3	0,115
—	17,98	0,1134	—	15,2	0,096
+ 8	15,30	0,0965	+ 40	14,5	0,0915
—	15,24	0,0964	—	11,7	—
12	14,64	0,0924	50	15,3	0,0950
12	14,76	0,0931	—	18,6	0,113
14	14,8	0,0933	—	11,9	0,075

Temperatur.	Freies Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.	Temperatur.	Freies Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.
50°	13,7	0,086	92°	9,5	0,0599
—	13,7	0,086	105	15,04	0,0949
—	19,1	0,120	108	13,6	0,0857
—	20,5	0,129	112	10,40	0,0654
—	20,5	0,129	120	6,30	0,0397
76	12,18	0,0775	—	7,20	0,0454
—	12,1	—	—	7,38	0,0465
—	11,9	—	128	2,84	0,0179
92	8,22	0,0519	140	0,44	0,0027

Diese Versuche beweisen demnach, dafs zwischen den Temperaturen — 19° und + 95° die Differenz der Temperatur so gut wie keinen Einflufs auf die Stärke der Ozonisation ausübt, dafs diese aber von da an allmälig schwächer wird und über Temperaturen von 130° kaum mehr erfolgt.

III. *Einflufs des Drucks auf die Ozonbildung durch Electricität.*

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte man einen Inductionsapparat benutzt, welcher nach Ruhmkorff's Princip von Stöhrer ausgeführt war und während Einschaltung des Ozonisationsapparats einen Centimeter lange Funken in der Nebenschliefsung gab. Bei den folgenden Versuchen wurde ein seither angeschaffter grofser Ruhmkorff'scher Apparat verwendet, dessen Schlagweite, bei voller Ladung, 25 Centim. beträgt. Da bei dieser mächtigen Wirkung die Ozonisationsröhren, welche mit dem kleinen Apparat die kräftigste Wirkung geben, zertrümmert werden, war es nothwendig, eine Modification derselben vorzunehmen. Zunächst wurde, um das Durchschlagen des Glases zu verhindern, eine kleine Leidner Flasche von 1 Decim. äufserer Belegung eingeschaltet und die Glasfäden mit Thermometerröhren vertauscht, aber selbst diese wurden zerschmettert; als man aber die Spannung so weit schwächte,

daſs der Apparat dieselbe aushielt, zeigte sich, daſs man keine stärkere Ozonisation erhielt, als bei Anwendung der früheren Apparate. Ich wendete in Folge dessen einen Siemens'schen Apparat an, der hier am Zweckmäſsigsten erschien.

An eine 1,2 Meter lange, 1 Centim. weite Glasröhre von nicht ganz 1 Millimeter Dicke, Fig. 3, wurde ein Decimeter von ihrem einen Ende entfernt eine seitliche Röhre angeschmolzen. In diese Röhre *A* führte man eine zweite etwas längere Röhre *B* von gleicher Wandstärke ein. Diese letztere Röhre war am Ende zugeschmolzen und innen sehr stark versilbert. Ein spiralförmig gewundener Draht reichte von dem offenen Ende bis zu dem zugeschmolzenen und stellte, bei dem Gebrauch des Apparats, die Verbindung des Pols mit dem Silberüberzug möglichst vollständig her. Diese Röhre wurde in die weitere so weit eingeschoben, daſs sie mit ihrem offenen Ende auf der Seite der äuſseren Röhre hervorragte, an welcher sich die seitliche Tubulatur befand, während auf der entgegengesetzten Seite ein freier Raum von 15 Centim. *E-D* hinter dem zugeschmolzenen Ende der inneren Röhre frei blieb. Durch einige Glassplitter am zugeschmolzenen Ende und einen mit Kitt überzogenen Kork wurde sie so befestigt, daſs zwischen beiden Röhren ein möglichst gleichmäſsiger Raum von etwa $^1/_2$ Millimeter Weite blieb, und durch den Kork, der mit einem Kitt aus Wachs und Colophonium bestehend überzogen war, der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren *A-E*, auf der Seite des Apparats, auf dem sich die Tubulatur befand, vollständig luftdicht als blinder Sack abgeschlossen war. Die äuſsere Röhre wurde von der Tubulatur an bis zu dem zugeschmolzenen Ende der innern mit Stanniol überzogen. Man hatte also eine Leidner Flasche von einem Meter Länge, zwischen deren äuſserer und innerer Wandung durch die

seitliche Tubulatur ein Gasstrom geführt werden konnte, welcher jedoch von dem Kork an der einen Oeffnung der Röhre durch den blinden Sack von 1 Decim. Länge getrennt war, so dafs von dem entstehenden Ozon stets nur ein sehr kleiner Theil mit dem Kork und Kitt in Berührung treten konnte. Dieser Apparat konnte mit dem Inductionsapparat in Verbindung gebracht werden, während die Spitzen desselben so gestellt waren, dafs zwischen ihnen ein Funkenstrom von 25 Millimeter Länge überging. Die Versuche bei verschiedenem Druck selbst wurden theils mit Luft, theils mit Sauerstoff ausgeführt, und mufsten die Apparate verschieden abgeändert werden, je nachdem man den Druck schwächer oder stärker als den der Atmosphäre machen wollte.

Es sollen zunächst die Versuche bei geringerem Druck angeführt werden.

An einen Gasometer von 1 Liter Inhalt schlofs sich zunächst, wie bei den früheren Versuchen, der Reinigungs- und Trocknungsapparat des Gases, dann ein genau schliefsender, durch Schrauben auf das Feinste zu regulirender Caoutchouc-Klemmhahn, welcher über die Tubulatur der Ozonisationsröhre luftdicht gebunden und gekittet war. In das andere Ende der Ozonisationsröhre konnte durch etwas des oben erwähnten Kitts eine Perlenröhre von 3 Decim. Länge, deren dem Ozonisationsapparat zugekehrtes Ende (Fig. 3) ausgezogen war, bis an das Ende der inneren Röhre des Ozonisationsapparats eingeschoben und luftdicht eingefügt werden. Diese Glasperlenröhre verband man durch ein darüber gekittetes dickwandiges mit Klemmhahn versehenes Caoutchoucrohr mit einem grofsen Recipienten einer Luftpumpe, deren Barometerprobe den Druck des im Inneren befindlichen Gases von einer Atmosphäre abwärts abzulesen gestattete.

Diese Einrichtung erlaubte durch Stellung des Caoutchouc-Hahns und rascheres oder langsameres Pumpen, die in dem Gasometer befindliche Luftmenge mit beliebiger Schnelligkeit, welche an dem Durchgang der Gasblasen durch den Reinigungsapparat beobachtet wurde, und unter beliebigem Druck, im Innern des Apparats am Manometer abgelesen, hindurch zu leiten.

Vor dem Versuch füllte man den Gasometer entweder mit Luft oder mit Sauerstoff, und befeuchtete die Perlen der Absorptionsröhre mit einer concentrirten reinen Jodkaliumlösung. Nun schlofs man, nachdem man sich von dem luftdichten Verschlufs des Apparats überzeugt hatte, den zwischen dem Reinigungsapparat und der Ozonisationsröhre befindlichen Klemmhahn und pumpte bis zu dem gewünschten Druck aus. Natürlich wurde bei den Versuchen mit Sauerstoff vorher der ganze Apparat mit diesem Gas gefüllt. Darauf setzte man den Inductionsapparat in Wirksamkeit und öffnete den Klemmhahn so weit, dafs die Gasblasen durch die Schwefelsäure etwa mit der gleichen Schnelligkeit gingen, mit der man sie bei einer Elementaranalyse durch den Kaliapparat streichen läfst. Durch beständiges Pumpen erhielt man das Manometer auf constanter Höhe. Alsbald färbte sich das Jodkalium der ersten Perlen gelb, und allmälig schritt die Färbung bis zur Mitte der Jodkaliumröhre, jedoch nie weiter vor, während die ersten Perlen bei starker Ozonisation unter Bildung von jodsaurem Kali wieder entfärbt wurden. Nachdem 1 Liter Gas unter gleichem Druck hindurch gegangen war, schlofs man beide Klemmhahnen, trennte durch Erwärmen des Kitts die Jodkaliumröhre von der Ozonisationsröhre und durch Lösen des Caoutchoucverbands von der Luftpumpe, befestigte dieselbe senkrecht über ein Becherglas, so dafs das ausgezogene Ende bis auf den Boden desselben reichte, führte durch die vorher der Luftpumpe zu-

gekehrte Oeffnung eine feine Trichterröhre ein, uud spülte durch Eingiefsen von Wasser, dem $^1/_{50}$ Salzsäure hinzugesetzt war, das Jodkalium und das theils frei vorhandene, theils durch Zerstörung der Jodsäure frei gemachte, in Jodkalium gelöste Jod in das Becherglas. Das vollständige Auswaschen der Röhre erkennt man sehr leicht an der Entfärbung der Perlen. Das freie Jod wurde alsbald in der Lösung, wie gewöhnlich, durch Titration bestimmt.

Die Resultate der Versuche sind in der Ordnung, in der dieselben angestellt wurden, in der erst später folgenden Tabelle enthalten, da man zwischen diesen Versuchen und den sogleich zu beschreibenden mit verdichteter Luft abwechselte.

Es ergiebt sich aus den Versuchen, dafs die aus einem Liter Sauerstoff oder Luft gebildete Ozonmenge mit der Verminderung des Drucks, unter dem die Ozonisation stattfand, allmälig abnahm, jedoch nur sehr langsam, bis die Verdünnung so stark wurde, dafs das Gas nicht mehr den Durchgang der Electricität als Isolator hemmte. Einer Fehlerquelle mufs ich erwähnen. Es zeigten sich nämlich in dem Recipienten der Luftpumpe Nebel, welche beweisen, dafs etwas Ozon wahrscheinlich in der Form von dem durch Schönbein entdeckten Ozonjod fortgerissen wurde, wodurch die berechneten Ozonmengen etwas vermindert werden. Wie ich mich durch Versuche mit unterschwefligsaurem Natron nachträglich überzeugte, ist dieser Verlust für das Hauptresultat ohne erheblichen Einflufs.

Um die Versuche auch unter stärkerem Druck als dem einer Atmosphäre ausführen zu können, mufste der Apparat wesentlich modificirt werden, und ich mufste mich für jetzt darauf beschränken, den Druck bei den Versuchen mit Luft bis $2^1/_2$ Atmosphäre, wit Sauerstoff bis 2 Atmosphären zu steigern, da die Apparate für gröfseren Druck nicht hergestellt werden konnten.

Bei den Versuchen mit Luft wurde der Klemmhahn zwischen den Reinigungsapparaten und der Ozonisationsröhre entfernt, dagegen ein solcher hinter der Jodkaliumröhre angebracht und das Gas von da in den Gasometer geführt, in welchem es gemessen wurde. Die Compression der Luft in dem Apparat wurde durch die Pumpe eines Natterer'schen Kohlensäureapparats, welcher an die Reinigungsröhre angefügt war, hervorgebracht und durch ein Quecksilbermanometer gemessen. Es befand sich daher während des Versuchs die ganze Luftmenge in dem Apparat bis zu dem Klemmhahn unter dem durch die Pumpe hervorgebrachten Druck, während das austretende Gas, wie bei den früheren Versuchen das eintretende, unter dem Druck einer Atmosphäre gemessen werden konnte. Es versteht sich, dafs der Gasometer vor dem Versuch mit Wasser angefüllt war. Letzterer wurde ganz wie oben beschrieben ausgeführt.

Für die Versuche mit reinem Sauerstoff waren noch weitere Abänderungen des Apparats nothwendig, da man nicht füglich eine Pumpe zur Verdichtung verwenden konnte, sondern diese durch die Gasentwickelung selbst bewerkstelligen mufste. Es war daher nothwendig, einestheils die Gasentwickelung selbst möglichst genau reguliren zu können, anderntheils noch ein Gasreservoir einzuschalten und bei etwa zu starker Gasentwickelung einen Ueberschufs des Gases in die Luft entweichen zu lassen. Zu dem vorliegenden Zweck eignete sich die oben angeführte Mischung zur Bereitung des Sauerstoffs nicht, da unter Umständen die einmal eingeleitete Gasentbindung nicht rasch genug unterbrochen werden konnte. Nach mehreren vergeblichen Versuchen ergab sich eine Mischung aus 3 Theilen Eisenoxyd, 2 Theilen chlorsaurem Kali und 2 Theilen Kochsalz als dem Zweck am Besten entsprechend. Mit dieser Mischung wurden 6 Glasröhren von der aus der Abbildung, Fig. 4, zu er-

sehenden Form gefüllt und durch starke Caoutchoucröhren, Kitt und Drahtverband luftdicht vereinigt. An die letzte Glasröhre war ein Caoutchouc-Klemmhahn befestigt, um bei etwa zu starker Gasentwickelung einen Theil desselben entweichen lassen zu können. Die erste Röhre war mit einem mit Quecksilber gefüllten Gasometer von etwa 1 Liter Inhalt verbunden, welcher gleichzeitig als Manometer diente, indem er durch eine Glasröhre, die bis auf den Boden ging, mit einem 76 Centimeter höher stehenden Glastrichter communicirte, während eine weitere Röhre das Gas wie oben in den Reinigungsapparat u. s. w. führte. Fig. 5 zeigt die Anordnung des Apparats.

Es versteht sich, dafs auch hier die Verbindungen durch den oben angeführten Kitt und durch gehörigen Verband vollständig luftdicht gemacht waren. Man hatte 6 einzelne Röhren zur Entwickelung des Sauerstoffs einer einzigen von sechsfachem Inhalt vorgezogen, damit beim etwaigen Springen einer Röhre diese ausgeschaltet werden konnte, ohne dafs dadurch die ganze Versuchsreihe verloren ging.

Vor Beginn der Versuche wurde der oben erwähnte Trichter des Quecksilbergasometers durch einen Caoutchouc-Klemmhahn luftdicht abgeschlossen, der Apparat mittelst einer an die Jodkaliumröhre angefügten Luftpumpe luftleer gepumpt und aus der letzten Röhre Sauerstoff entwickelt, bis er vollständig gefüllt war. Nachdem diefs zweimal wiederholt worden, schritt man zu den Versuchen selbst. Man stellte diese zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann bei einer halben Atmosphäre Ueberdruck und zuletzt bei einer Atmosphäre Ueberdruck an. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle enthalten; sie beweisen, dafs auch bei Verdoppelung des gewöhnlichen Drucks die Ozonisation nur sehr unerheblich zunimmt. Innerhalb der untersuchten Grenzen scheint daher die Veränderung des Drucks nur insofern eine

wesentliche Veränderung in der Stärke der Ozonisation hervorzurufen, als sich dadurch das Isolationsvermögen des Gases für die Electricität ändert.

Erste Versuchsreihe.. — Versuche mit atmosphärischer Luft.

		Ausgeschiedenes Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.
I.	Gewöhnlicher Luftdruck	51,0	3,22
II.	Gewöhnlicher Luftdruck	41,3	2,60
III.	Verdünnte Luft, $^1/_2$ Atmosphäre	21,8	1,38
IV.	Verdünnte Luft, $^1/_4$-$^1/_5$ Atmosphäre	17,5	1,10
V.	Gewöhnlicher Luftdruck	46,5	2,93
VI.	Verdünnte Luft, $^1/_7$-$^1/_8$ Atmosphäre	10,3	0,63
VII.	Verdünnte Luft, $^1/_{16}$-$^1/_{20}$ Atmosphäre	8,94	0,563
VIII.	Gewöhnlicher Luftdruck	42,3	2,67

Zweite Versuchsreihe. — Atmosphärische Luft.

I.	Gewöhnlicher Luftdruck	17,1	1,08
II.	Gewöhnlicher Luftdruck	32,8	2,07
III.	Verdichtete Luft, $^1/_2$ Atm. Ueberdruck	44,2	2,79
IV.	Verdichtete Luft, $^3/_4$ Atm. Ueberdruck	59,1	3,72
V.	Gewöhnlicher Luftdruck	49,2	3,10
VI.	Verdichtete Luft, 1 Atm. Ueberdruck	61,0	3,84

Dritte Versuchsreihe. — Atmosphärische Luft.

I.	Verdichtete Luft, $^1/_4$ Atm. Ueberdruck	62,7	3,95
II.	Verdichtete Luft, $^3/_4$ Atm. Ueberdruck	56,3	3,55
III.	Gewöhnlicher Luftdruck	66,5	4,19
IV.	Verdichtete Luft, 1-1$^1/_2$ Atm. Ueberdruck	83,7	5,27
V.	Gewöhnlicher Luftdruck	86,3	5,44

Vierte Versuchsreihe. — Atmosphärische Luft.

I.	Gewöhnlicher Luftdruck	43,0	2,71
II.	Gewöhnlicher Luftdruck	37,0	2,33
III.	Gewöhnlicher Luftdruck	38,3	2,41
IV.	Verdichtete Luft, 1$^1/_2$ Atm. Ueberdruck	48,0	3,02
V.	Gewöhnlicher Luftdruck	61,1	3,85
VI.	Verdichtete Luft, 1$^3/_4$ Atm. Ueberdruck	77,5	4,89
VII.	Gewöhnlicher Luftdruck	76,3	4,81
VIII.	Verdünnte Luft. Möglichst starke Verdünnung	0,63	0,039

	Ausgeschiedenes Jod in Milligrm.	Ozon in Milligrm.
Fünfte Versuchsreihe. — Reiner Sauerstoff.		
I. Gewöhnlicher Luftdruck	118,0	7,43
II. Verdünntes Gas. Möglichst starke Verdünnung	0,099	0,0062
III. Gewöhnlicher Druck	105,0	6,62
IV. Gewöhnlicher Druck	122,0	7,68
V. Verdichtetes Gas, 1 Atm. Ueberdruck	133,0	8,38
VI. Verdichtetes Gas, 1 Atm. Ueberdruck	86,5	5,45
VII. Verdichtetes Gas, 1 Atm. Ueberdruck	87,8	5,53
VIII. Gewöhnlicher Druck	89,7	5,65

IV. *Maximum der Ozonisation.*

Eine weitere Versuchsreihe wurde angestellt, um zu untersuchen, ob durch Verstärkung der electrischen Spannung eine Verstärkung der Ozonisation zu erreichen sei. Zu dem Ende stellte man den Apparat wie gewöhnlich zusammen und vermehrte allmälig die Zahl der den Inductionsstrom hervorrufenden Elemente. Es ergab sich, dafs über einen gewissen Punkt hinaus die Verstärkung des Inductionsstroms keine erhebliche Wirkung mehr hervorbrachte. So wurde die Ozonisation, welche durch vier Elemente bedingt war, durch ein fünftes kaum vermehrt.

Durch die Versuche von Andrews und Tait ist bekanntlich wahrscheinlich gemacht, dafs die Ozonisation durch eine Verdichtung des Sauerstoffs bedingt ist. Da nun fein vertheiltes Platin auf seiner Oberfläche Sauerstoff verdichtet, hielt ich es nicht für unwahrscheinlich, dafs durch seine Vermittlung eine stärkere Ozonisation erreicht werden könne. Directe Versuche mit Platinschwamm ergaben, wie zu erwarten stand, weil dadurch die electrische Spannung zu sehr vermindert wurde, ein negatives Resultat, ebenso Chromoxyd,

das man aus chromsaurem Ammoniak dargestellt ebenfalls versuchte; als man aber platinirten Asbest anwandte, konnte die Ozonisation weiter getrieben werden, als es auf andere Weise gelang. Man verfuhr dabei folgendermafsen: Eine 1 Centimeter weite, 6 Decimeter lange sehr dünnwandige Glasröhre wurde wie oben zu einem Siemens'schen Apparat hergerichtet, jedoch mit dem Unterschied, dafs die innere Röhre nur 2 Millimeter weit und in diese ein einfacher Draht bis an das zugeschmolzene Ende eingeführt war; es blieb daher zwischen beiden Röhren ein Zwischenraum von erheblicher Weite, welcher mit platinirtem Asbest angefüllt wurde. Diesen stellte man her, indem man Asbest mit Platinchlorid tränkte, trocknete, in Ammoniak brachte, wieder trocknete und glühte. Wie mehrere Versuche ergaben, konnte dadurch das Maximum der Ozonisation etwas erhöht werden; als man aber mehr als fünf Elemente einschaltete, nahm auch hier die Ozonisation kaum mehr zu. Es scheint daher ein Maximum zu existiren, welches die Ozonisation nicht übersteigt. Auch auf anderen Wegen ozonisirter Sauerstoff, wie z. B. durch Einwirkung von Uebermangansäure und Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd erhaltener, ergab bei der Prüfung in obiger Weise stets schwächere Ozonisation.

V. *Verdichtung des Sauerstoffs durch die Ozonisation.*

Die von Andrews und Tait entdeckte Verdichtung des Sauerstoffs bei der Ozonisation erscheint von solcher Bedeutung, dafs es wünschenswerth war, die Versuche in anderer Form zu wiederholen. Ich gestehe, dafs ich an der Richtigkeit der Angaben zweifelte, da bei so feinen Versuchen so leicht ein Umstand übersehen werden kann. Ich construirte zur Prüfung der Thatsache ein Instrumentchen, das

ich Differentialozonometer nennen will und dessen genauere Beschreibung ich gebe, da man mit seiner Hülfe jeden Augenblick die Versuche wiederholen kann. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus zwei Ozonisationsröhren, welche den Kugeln eines Differentialthermometers entsprechen und durch eine Schwefelsäure enthaltende Glasröhre verbunden sind. Beide Ozonisationsröhren liegen parallel unmittelbar nebeneinander, damit sie um so weniger verschiedenen Einflüssen der Temperatur ausgesetzt sind, und sind, nachdem sie mit Sauerstoff gefüllt worden, zugeschmolzen. Die Form des Apparates ist aus der Zeichnung, Fig. 8, zu ersehen. Bei der Anfertigung dieses Apparats verfuhr man auf folgende Weise. Zunächst stellte man sechs Paare von mit Drähten versehenen Glasfäden her, ähnlich den zu meinen Ozonisationsröhren verwendeten, jedoch nur von $1^1/_2$ Decimeter Länge. Je drei wurden durch Platindrähte an beiden Enden vereinigt und durch seitliche Oeffnungen in eine 1 Centimeter weite ziemlich starke Glasröhre, wie die Zeichnung ergiebt, so eingeschmolzen, dafs ein Zwischenraum von 1 Decimeter Länge zwischen beiden blieb. Nun wurde mittelst eines Platindrahts, an einer etwa 2 Centimeter von dem einen Ende dieses Zwischenraums entfernten Stelle dieser Glasröhre, ein seitliches Röhrchen vor der Lampe ausgezogen, das etwa 1 Millimeter weit blieb. Dann zog man den mittleren Theil an zwei Stellen 1 Decimeter weit aus, so dafs zwischen beiden Verengerungen ein Stückchen die Weite der ursprünglichen Röhre behielt. Endlich wurden die Enden ebenfalls ausgezogen und das Ganze, wie aus der Figur ersichtlich, gebogen. Die Füllung mit Schwefelsäure und Sauerstoff kann auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden.

1. Man schiebt in das seitliche Röhrchen einen in ein Haarröhrchen ausgezogenen Trichter bis in den abwärts gehenden Schenkel ein und füllt nun die Röhre vom entgegen-

gesetzten Ende aus mit Sauerstoff. Nun füllt man durch den Trichter die hinreichende Menge von Schwefelsäure ein und schmilzt die Verbindung mit dem Sauerstoffapparat ab. Dann verbindet man diesen mit dem andern Ende der Röhre, leitet Sauerstoff hindurch, der nun zwischen dem Trichter und dem Röhrchen entweicht, entfernt diesen und schmilzt zuerst das Röhrchen, dann die Verbindung mit dem Sauerstoff-apparat zu.

2. Man füllt zuerst den mittleren Theil der Röhre wie oben mit Schwefelsäure und schmilzt das seitliche Röhrchen zu, verbindet nun die beiden Enden des Apparats mit einem Sauerstoffentbindungs- und Reinigungsapparat und hinter diesem mit der Luftpumpe. Man pumpt aus und füllt den ganzen Apparat durch Erhitzen der Sauerstoffmischung mit Sauerstoff, wiederholt diese Operation mehrmals und schmilzt endlich die Verbindungen ab.

Ozonisirt man nun den Sauerstoff in der einen Röhre, so steigt in dem entsprechenden Schenkel des mittleren Theils die Schwefelsäure und es erreicht die Contraction nach einiger Zeit ein Maximum. Verbindet man die Drähte des Inductionsapparats mit der andern Ozonisationsröhre, so kehrt die Schwefelsäure nach und nach zu ihrem ursprünglichen Stand zurück. Erhitzt man nun beide Ozonisationsröhren und zerstört dadurch das Ozon, so bleibt der Stand der Schwefelsäure ungeändert. Ozonisirt man wieder den Sauerstoff in der einen Röhre, so sieht man alsbald die Schwefelsäure wieder wie oben steigen; erhitzt man nun beide Röhren zur Zerstörung des Ozons, so nimmt nach dem Erkalten die Schwefelsäure ihren ursprünglichen Stand wieder ein. Diese Versuche lassen sich mit gleichem Erfolg so oft man will wiederholen. Bei meinem Apparat beträgt das Steigen der Schwefelsäure etwa 4 Centimeter.

Wie lange sich das Ozon unverändert hält, beweist folgender Versuch. Der Sauerstoff der einen Röhre wurde bis zum Maximum ozonisirt und der Apparat mehrere Wochen bei Seite gestellt. Der Stand der Schwefelsäure hatte sich in dieser Zeit nicht geändert. Als man nun erhitzte, stellte sich der ursprüngliche Stand wieder her. — Diese Versuche scheinen mir das Eintreten einer Contraction bei der Ozonisation ganz unzweifelhaft zu beweisen. Die Gröfse dieser Contraction kann durch diesen Apparat nicht genau bestimmt werden, jedoch scheint mir die Angabe von Andrews und Tait, dafs sie bis zu $^1/_{12}$ des Sauerstoffvolumens steigen könne, zu hoch. Bei meinen Versuchen betrug sie nach oberflächlicher Schätzung höchstens $^1/_{100}$.

An die vorliegenden Versuche knüpfte sich die weitere Frage, ob das Ozon nicht durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden könne. Ich versuchte die Lösung dieser Frage, jedoch bis jetzt mit negativem Erfolg, glaube aber dennoch die Versuche beschreiben zu müssen, da sie Andern, welche sich mit der gleichen Frage beschäftigen wollen, als Anhaltspunkte dienen können. Man ging von folgender Betrachtung aus. Ist das Ozon bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck verdichtbar, so mufs in einer Ozonisationsröhre, welche mit Sauerstoff von obigem Druck gefüllt und zugeschmolzen ist, wenn man dieselbe der Verdichtungstemperatur aussetzt und in ihr Ozon bildet, sich dieses auf die Wandungen der Röhre niederschlagen, somit der mit den Ozonisationsfäden in Berührung kommende Sauerstoff durch diese Verdichtung seines Ozons beraubt und wieder ozonisirbar werden; es mufs daher nach und nach der Druck im Inneren der Röhre abnehmen, indem stets einzelne Theile des Sauerstoffs in Ozon verwandelt und auf die Wandungen des Apparats niedergeschlagen werden.

War auch keine Hoffnung, dafs man das verdichtete Ozon selbst beobachten konnte, so durfte man doch erwarten, aus der Druckverminderung im Inneren des Apparats auf die Condensation schliefsen zu können.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt :

Eine sehr starke Glasröhre, Fig. 9, von 8 Millimeter Durchmesser, wurde an dem einen Ende in eine $1^1/_2$ Decimeter lange Spitze ausgezogen und diese wie bei einer Gay-Lussac'schen Bürette parallel der Röhre zurückgebogen. Unmittelbar hinter der Verengerung schmolz man einen aus sechs Fäden bestehenden Ozonisationsbündel, dessen Drähte durch die Wandungen der Röhre geführt wurden, ein. Oberhalb dieses verengerte man die Röhre und brachte über diese Stelle einen mit Schwefelsäure gefüllten Manometer, Fig. 10, der so eingerichtet war, dafs, wenn man ihn einem Druck von $3^1/_2$ Atmosphären aussetzte, die Schwankungen des Drucks mit gröfster Genauigkeit abgelesen werden konnten. Dieser Manometer besteht aus einem am Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen, welches ziemlich genau in das Lumen der Hauptröhre pafst, in welches ein eben so weites Glasröhrchen, welches auf der einen Seite in eine 7 Centimeter lange Spitze ausgezogen ist, dann 2 Centimeter weit die ursprüngliche Weite erhält, von da an wieder in eine Verengerung übergeht, an deren 4 Centimeter langem Ende sich wieder eine zugeschmolzene Erweiterung befindet, eingesteckt ist. Das untere Röhrchen wird mit Schwefelsäure gefüllt und die offene Spitze des andern Röhrchens beinahe bis an den Boden eingeführt. Das Gröfsenverhältnifs der einzelnen Theile des Manometerröhrchens wird so gewählt, dafs die Schwefelsäure, wenn der Druck auf $3^1/_2$ Atmosphären steigt, am oberen Ende der die beiden weiteren Theile trennenden Verengerung steht. War dieser Manometer, nachdem er gefüllt und geprüft worden, in die Röhre eingeführt, so

schmolz man diese etwas darüber zu einer möglichst engen Stelle zusammen, ohne die Wandungen zu sehr zu schwächen. Nach dem Erkalten brachte man darüber ein Stückchen glasige Phosphorsäure, hinreichend grofs, um nach dem Schmelzen die Verengerung ausfüllen zu können. Einige Centimeter oberhalb der Phosphorsäure wurde die Röhre nun nochmals verengert und in rechtem Winkel abgebogen. In diesen horizontalen Theil der Röhre führte man zunächst einen Asbestpfropf, dann eine 1 Decimeter lange Schichte Natronkalk und endlich eine 2 Decimeter lange Lage von Sauerstoffmischung, durch einen Asbestpfropf von dem Natronkalk getrennt. Hinter der Sauerstoffmischung wurde die Röhre in eine später zuzuschmelzende Spitze ausgezogen. Nun leitete man durch den ganzen Apparat wie gewöhnlich gereinigten Sauerstoff und schmolz die beiden Enden zu.

Um im Inneren den gehörigen Druck hervorzubringen, entwickelte man durch sehr vorsichtiges Erhitzen des Gemisches Sauerstoff, bis der Manometer den gewünschten Druck anzeigte. Nachdem der Apparat eine Zeitlang gestanden hatte, damit ein etwaiger Rest von Chlor durch den Natronkalk aufgenommen werden mufste, schmolz man die Phosphorsäure und trennte hierdurch den Gasentbindungsapparat von dem Ozonisationsapparat und Manometer durch einen luftdicht schliefsenden Phosphorsäurepfropf. Man hätte nun die Gasentbindungsröhre öffnen und oberhalb des Phosphorverschlusses abschmelzen können, unterliefs jedoch diefs, da man ein Zerbrechen des Apparats durch den beim Oeffnen stattfindenden Stofs befürchtete. Der untere Theil dieser Röhre wurde zwei Stunden lang einer Temperatur von — 40° ausgesetzt, welche durch Verdunstung von schwefliger Säure im luftleeren Raum hervorgebracht war, und der Inductionsstrom während dieser Zeit durch den Ozonisationsapparat geleitet. Bei Beginn des Versuchs beobachtete man eine

geringe Verminderung des Gasdrucks im Apparat, welche jedoch nicht zunahm, so dafs sie der Erkältung und Ozonbildung, nicht aber einer Verdichtung des Ozons zuzuschreiben ist. Demnach scheint bei — 40° Kälte und 3½ Atmosphären Druck das Ozon sich nicht zu verdichten. Ob diefs nicht durch stärkeren Druck und die durch Kohlensäure zu erzeugende Kälte möglich ist, mufs ich unentschieden lassen, da unsere Apparate nicht erlauben, so viel feste Kohlensäure darzustellen, als zu dem Versuch nöthig wäre. Ein später zu beschreibender Versuch wird zeigen, dafs die Kälte wenigstens zwei Stunden lang constant erhalten werden müfste, wenn man einen Erfolg erzielen wollte. Versuche, das Ozon mittelst Hindurchleiten von Sauerstoff durch in Kältemischungen befindliche Apparate zu verdichten, mifslangen natürlich vollständig. Weifs man doch, wie schwer der Luft der Dampf des so leicht condensirbaren Wassers durch Kälte zu entziehen ist.

VI. *Vollständige Umwandlung von Sauerstoff in Ozon.*

Noch immer ist die Frage, ob Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann, wenn man dasselbe dem Gas in dem Verhältnifs entzieht, in dem es sich bildet, nicht entschieden. Fremy und Becquerel stellten Versuche an, um es zu beweisen, während Andrews und Tait u. s. w. die Sache bestreiten.

Der so eben beschriebene Apparat zur Verdichtung des Ozons führte mich zur Lösung dieser Frage, nachdem eine grofse Anzahl anderer, zu diesem Zweck unternommener Versuche zweifelhafte Resultate gegeben hatten. Die vollständige Umwandlung von Sauerstoff in Ozon gelang auf folgende Weise :

An eine 3 Decimeter lange, 45 Millimeter weite Glasröhre wurden 4 seitliche Ausbuchtungen angeblasen, so dafs die eine Wandung der Glasröhre unverändert blieb, und wenn diese nach oben gestellt wurde, nach unten die Ausbuchtungen halbkugelförmige Vertiefungen bildeten. In diese Röhre schmolz man ein Ozonisationsbündel, dessen Drähte durch die obere Wandung geführt wurden. Nachdem diese Röhre am einen Ende in eine offene Spitze ausgezogen war, führte in man dieselbe zunächst noch einen Manometer, bestehend aus einem Haarröhrchen von Glas, das bis auf eine kleine Luftblase am zugeschmolzenen Ende mit Schwefelsäure gefüllt war und auf der andern Seite in ein offenes birnförmiges Kölbchen endete, um die durch Vergröfserung der Luftblase zurückgedrängte Schwefelsäure aufzunehmen. Um dem Röhrchen gröfsere Länge geben zu können, hatte man es in der Mitte U förmig gebogen, wodurch man ihm die doppelte Länge zu geben vermochte. Nun füllte man die Ausbuchtungen mit einer feingepulverten, geschmolzenen Mischung von Jodkalium und Aetzkali, zog auch das andere Ende der Röhre vor der Lampe aus und schmolz sie zu, nachdem man sie wie gewöhnlich mit gereinigtem Sauerstoff gefüllt hatte. Als man den Sauerstoff ozonisirte, trat im Anfang geringe, an dem Manometer zu beobachtende Verdünnung ein, die aber dann selbst nach zehnstündiger Ozonisation nicht weiter fortschritt. Das trockene Gemisch aus Aetzkali und Jodkalium absorbirte das Ozon nicht, dessen Geruch beim Oeffnen der Röhre sehr intensiv hervortrat. — Man wiederholte den Versuch mit der Abänderung, dafs man das Gemisch aus Kali und Jodkalium durch Befeuchten mit Wasser in eine breiige Masse verwandelte. Nun schritt die Verdichtung des Sauerstoffs durch das Gemisch, welcher die am Manometer beobachtete Verdünnung des Gases entsprach, regelmäfsig fort. Nach etwa fünf Stunden war nahezu die

Hälfte des Sauerstoffs absorbirt, es zeigte sich im Innern der Röhre ein Funkenstrom von Platindraht zu Platindraht, der jedoch nur sehr schwach leuchtete und nach etwa 12 Stunden in das bekannte violettrothe Flammenband überging, das man in fast luftleer gepumpten Glasröhren beim Uebergang der Electricität beobachtet. Die Luftblase im Manometer hatte die Schwefelsäure aus dem ganzen Haarröhrchen verdrängt. Es war somit der Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt und von dem befeuchteten Gemisch aus Jodkalium und Kali aufgenommen.

Nochmals glaube ich auf die Erscheinung aufmerksam machen zu müssen, die ich auch sonst vielfach beobachtete, dafs das Ozon nur bei Gegenwart von nicht zu fest gebundenem Wasser seine so heftig oxydirenden Wirkungen äufsert.

VII. *Wird neben Ozon durch den electrischen Strom auch sogenanntes Antozon erzeugt?*

So wahrscheinlich es die schönen Untersuchungen Schönbein's und Meifsner's machen, dafs neben dem Ozon auch stets sogenanntes Antozon gebildet werde, so dankbar ich namentlich Meifsner für die Anerkennung sein mufs, welche er meinem Ozonisationsapparat angedeihen liefs, so kann ich doch der Deutung seiner Beobachtungen nicht beitreten, indem mich alle in dieser Richtung angestellten Versuche darauf führten, dafs durch Electricität allein kein Körper von den Eigenschaften des sogenannten Antozons aus reinem Sauerstoff entstehe. Einen grofsen Theil der feinen Beobachtungen Meifsner's kann ich aus eigener Erfahrung bestätigen, allein ich glaube, dafs sie eine andere Deutung zulassen, auf die ich eingehen will, nachdem noch einige Versuche beschrieben worden, welche gegen die Bildung von Antozon unter den gegebenen Verhältnissen sprechen.

Zunächst sollte man denken, dafs, wenn Ozon und Antozon in einem gegensätzlichen Verhältnifs aus reinem Sauerstoff entstehen, sie vorwaltend durch die beiden entgegengesetzten Electricitäten gebildet werden müfsten, ein Satz, den auch Meifsner berührt und auf den hin er einen Apparat zur Darstellung von Antozon gründete, der aber eben so, wie meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche, nur negative Resultate lieferte. Ich verfuhr in folgender Weise:

Die zu den oben beschriebenen Versuchen benutzte, nach Siemens Princip construirte Ozonisationsröhre wurde von ihrer äufseren Stanniolbelegung befreit und über dieselbe eine zweite Glasröhre geschoben, welche aufsen mit Stanniol belegt wurde. Der durch die Röhre geleitete Sauerstoffstrom war bei dieser Anordnung des Apparats nur durch eine $^1/_2$ Millimeter weite Glaswand von der inneren Belegung des Apparats getrennt, während sich zwischen ihm und der äufseren Belegung zwei starke Glaswände und eine Luftschichte befanden. Dieser Luftstrom war daher vorzugsweise der Spannung der Electricität ausgesetzt, welche durch den Inductionsapparat auf der inneren Belegung angehäuft wurde. Leitete man durch die Röhre, während sie der Wirkung einer sehr starken Induction ausgesetzt war, einen Sauerstoffstrom, so konnte man durch den Commutator des Inductionsapparats bald die eine bald die andere Electricität auf die innere Belegung wirken lassen. Leitete man bestimmte Quantitäten Sauerstoff hindurch und bestimmte auf oben beschriebene Weise ihren Ozongehalt, so war dieser vollkommen gleich, mochte das Ozon durch negative oder positive Electricität, oder abwechselnd bald durch negative bald durch positive erzeugt sein. Wäre zwischen dem auf die eine oder andere Art gebildeten Ozon ein Gegensatz, wie er zwischen Ozon und Antozon angenommen wird, so hätten sich Differenzen



in der Menge ergeben müssen, bedingt durch gegenseitige Zerstörung der durch beide Electricitäten erzeugten Ozonarten.

Ich gebe zu, dafs gegen diesen Versuch der Einwand gemacht werden kann, dafs nicht die Spannung, sondern die in beiden Fällen gleichmäfsig hindurchgehende Electricität die Ozonisation bewirke.

Ein weiterer gewichtigerer Grund gegen die Annahme von Antozon in dem durch Electricität veränderten Sauerstoff beruht auf folgendem Versuch : Nach Schönbein's Angabe ist es eine characteristische Eigenschaft des Antozons, dafs es die Uebermangansäure reducirt, welche Eigenschaft dem Ozon nicht zukommt. (Bekanntlich hat auch der gewöhnliche Sauerstoff die Eigenschaft, die Uebermangansäure zu reduciren, jedoch in sehr geringem Grad.) Leitet man nun durch gleichartig hergerichtete und mit gleicher Lösung von Uebermangansäure gefüllte Apparate reinen Sauerstoff oder Ozon, so beobachtet man keinen Unterschied in der *sehr* langsam erfolgenden Reduction der Uebermangansäure, während diese rasch erfolgt, wenn man das Ozon vorher auf oxydirbare Körper, die zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Veranlassung geben, hat einwirken lassen. Auch das aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure erzeugte Gas bringt selbst mit Ozon gemengt diese Wirkung hervor. Läfst man ozonisirte Luft, deren Gehalt an Ozon man bestimmt hat, durch eine mit Uebermangansäurelösung befeuchtete Perlenröhre gehen und bestimmt dann wieder den Ozongehalt, so findet man eine kaum merkliche Verminderung des Ozongehalts, während doch das bei der Bestimmung wie Ozon wirkende Antozon dem Gas entzogen sein müfste. Der angeführte Versuch scheint mir schlagend gegen die Existenz des Antozons in dem electrisirten Sauerstoff zu sprechen und die Art und Weise anzudeuten, wie sich die von Meifsner beobachteten Thatsachen erklären lassen.

Bekanntlich versteht man unter Antozon einen unter bestimmten Umständen auftretenden Körper, welcher im Wesentlichen die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds besitzt, nämlich je nach den Umständen bald Reductionserscheinungen, bald Oxydationserscheinungen hervorruft. Eine Isolirung des Körpers im reinen Zustande gelingt so wenig als die des Ozons. Stets tritt er nur in äufserst geringer Menge auf. In vielen Fällen läfst sich mit Sicherheit nachweisen, dafs dieser Stoff Wasserstoffsuperoxyd ist. In anderen Fällen gelingt diefs nicht. Schönbein sah ihn auftreten, als er die verschiedensten leicht oxydirbaren Körper mit Luft oder Sauerstoff schüttelte. Meifsner fand seine Reaction in dem Nebel, welcher bisweilen bei Einwirkung von Ozon auf Reductionsmittel entsteht. Er sieht in dem die Nebel bildenden Stoff eine eigenthümliche Modification des Sauerstoffs und nennt diese Atmizon, das er später als identisch mit Antozon bezeichnet, und gerade das Auftreten dieser Nebel bildet die Grundlage seiner für die Existenz des Antozons durchgeführten Beweisführung. Auch ich habe sowohl die Reaction des sogenannten Antozons als die Bildung von Nebeln bei Zerstörung des Ozons durch Reductionsmittel unter den verschiedensten Verhältnissen beobachtet und häufig durch die bekannte Reaction auf Chromsäure darin Wasserstoffsuperoxyd erkannt. Schon früher habe ich darauf hingewiesen, dafs selbst in der Photographie auf Collodium das Wasserstoffsuperoxyd eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Daher kann ich dem Auftreten dieser Nebel nicht die Bedeutung beilegen, welche ihnen von Meifsner vindicirt wird.

Es würde zu weit führen hier eine vollständige Kritik aller einschlagenden Versuche zu geben, auf welche ich später in einer weiteren Bearbeitung des Gegenstandes zurückkommen werde; für jetzt mögen folgende Bemerkungen genügen : Kommt reiner ozonisirter Sauerstoff, frei von jeder

Spur von Stickstoff, mit stickstofffreiem, chemisch-reinem Wasser zusammen, so sieht man sich keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd bilden. Man beobachtet auch keine Nebelbildung. Enthält dagegen der ozonisirte Sauerstoff Stickstoff, der unter den von Meifsner sehr scharf und richtig beobachteten Umständen oxydirt wird, so treten die Nebel auf und man findet einen Körper, der die Eigenschaften des Antozons hat. Dieselbe Erscheinung erfolgt stets, wenn trockenes Ozon auf irgend eine Weise bei Gegenwart von Wasser zerstört wird. Die Nebel treten am Intensivsten auf, wenn noch ein Theil des Ozons der Zersetzung entgeht und dieses, wie Meifsner vollkommen richtig beobachtet, trocken auf die wässerige Flüssigkeit einwirkt, in der es Oxydation bewirkt. Nebel bilden sich endlich auch, wenn trockenes Ozon auf trockenes Jod einwirkt, und nach kurzer Zeit besitzt ein solches Gasgemisch, wenn es mit feuchten Körpern zusammenkommt, die Eigenschaften des sogenannten Antozons. Meifsner glaubt, dafs die Nebel nicht aus Wasserstoffsuperoxyd bestehen können, weil dieses nicht flüchtig ist, und wird dadurch zu der Ansicht geführt, dafs der Nebel erzeugende Stoff, das Atmizon, eine besondere Modification des Sauerstoffs, eben das Antozon, sei.

Obgleich ich nicht in allen Fällen die Nebel für Wasserstoffsuperoxyd halte, so läfst sich doch das Auftreten dieses Körpers in Form von Nebel in folgender Weise erklären.

Wirkt der ozonisirte Sauerstoff auf einen oxydirbaren Körper, so tritt eine Reaction ein, für welche sich mancherlei Analogieen anführen lassen. Wie nämlich häufig bei der Oxydation eines Körpers nicht nur dieser von dem Oxydationsmittel angegriffen wird, sondern sich die Wirkung desselben auch auf andere Körper überträgt, welche von dem Oxydationsmittel sonst nicht angegriffen werden, so auch hier. Es möge genügen, an die Oxydation des Stickstoffs bei der

Verbrennung des Ammoniaks oder die Auflösung des mit Silber legirten Platins in Salpetersäure zu erinnern. Eben so wirkt das Ozon für sich nicht auf Wasser, oxydirt aber dieses, wenn es auf andere leicht oxydirbare Körper einwirkt. So entsteht bei dessen Einwirkung auf Jodkalium neben freiem Jod, Kaliumsuperoxyd und jodsaurem Kali, Wasserstoffsuperoxyd. Indem eine trockene Ozonblase durch die Jodkalium enthaltende Flüssigkeit geht, nimmt das trockene Gas leicht Wasserdampf auf, der sich in der Gasblase vertheilt und diese wenigstens theilweise mit Wassergas sättigt; durch die Wirkung des Ozons wird einestheils Jod frei gemacht, anderentheils der Wasserdampf oxydirt. Daneben kann, wie vorläufig in dieser Richtung angestellte Versuche andeuten, auch noch eine flüchtige Verbindung von Jod und Ozon entstehen. Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt aber eben so wohl auf Kosten des flüssigen als des gasförmigen Wassers. Da jedoch das Wasserstoffsuperoxyd nur im flüssigen Zustand bestehen kann, so verdichtet sich der in dem Gas gebildete Theil zu Bläschendampf, also einer in dem Gas suspendirten Flüssigkeit, die eine Zeit lang in dem Gas schweben kann, ohne sich zu zersetzen, da sie sich in einer mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigten Atmosphäre befindet, der Grund einer raschen Zersetzung, die Wasserentziehung, also nicht vorhanden ist. Wie weit solche Nebel durch Apparate geführt werden können, wie schwer condensirbar sie sind, überrascht nicht, wenn man an das bekannte Verhalten anderer in Gasen suspendirter fester oder flüssiger Körper denkt. Die Zerstörung der Nebel, das sogenannte Abklingen des Atmizons, kann nun theils durch allmäligen Niederschlag des Wasserstoffsuperoxyds, theils durch Zersetzung desselben, wenn das Gas z. B. nicht hinreichend mit Wasserdampf gesättigt ist, erfolgen. In ganz ähnlicher Weise bildet sich in vielen anderen Fällen Wasserstoffsuper-

oxyd, so beim Hindurchleiten von Ozon durch Aether, wenn man nur die Operation lange genug fortsetzt, wie ich mich mehrmals im Widerspruch mit Schönbein's Angaben überzeugt habe, bei der Oxydation der Pyrogallussäure, u. s. w.

Nicht alle bei Ozonzerstörung auftretenden Nebel sind jedoch Wasserstoffsuperoxyd. Auch Salpetersäure, eine Jodverbindung können solche hervorbringen, wofür ich in einer späteren Abhandlung die Beweise zu liefern hoffe. Selbst die Nebel, welche bei der Zersetzung von Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure auftreten, wenn die Reaction hinreichend kräftig erfolgt, enthalten einen dem Antozon ähnlich wirkenden festen Körper, nämlich eine Barytverbinduug, am wahrscheinlichsten Baryumsuperoxyd, wie durch Spectralanalyse nachgewiesen werden kann.

Diese Betrachtungen mögen genügen, um für jetzt meine Zweifel an der Existenz einer besonderen Modification des Sauerstoffs, welcher die Eigenschaften des Antozons zukommen, zu rechtfertigen.

In einer späteren Abhandlung hoffe ich noch manche Lücken auszufüllen, welche weitere Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, erfordern.

Indem ich diese Untersuchung, deren Resultate in der Sitzung der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. vom 14. Jan. 1863 mitgetheilt wurden, schliefse, kann ich nicht unterlassen, meinen Assistenten, den Herrn Hüetlin, Dr. Ufer und Dr. Claus, welche mich nach einander bei der Ausführung der Versuche unterstützten, meinen Dank auszusprechen.

Freiburg, im Juni 1863.

Ueber das Volum des Ozons;

von Prof. *L. v. Babo* und Dr. *A. Claus.*

In der in den Berichten der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg und S. 265 dieses Bds. abgedruckten Abhandlung „Beiträge zur Kenntnifs des Ozons“ hat der eine von uns neue Belege für die von Andrews und Tait entdeckte Volumverminderung bei der Ozonbildung beigebracht. In einem Nachtrag zu dieser Abhandlung wurden in jenen Berichten die Resultate der von uns gemeinschaftlich angestellten Versuche über die *Gröfse* der eintretenden Condensation kurz mitgetheilt. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes halten wir es jedoch für nöthig, eine ausführlichere Beschreibung dieser Versuche folgen zu lassen.

Die Zusammenstellung des zu den Versuchen dienenden Apparates war folgende: Eine Retorte von etwa 1/2 Liter Inhalt wurde mit 3 Unzen chlorsaurem Kali, 1 1/2 Unzen Kochsalz und 2 Drachmen Braunstein, welche auf das Sorgfältigste getrocknet und gemischt waren, beschickt. Der Hals dieser Retorte war dann in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen und das Ende derselben etwa 1 1/2 Decimeter lang ausgezogen und hakenförmig gekrümmt.

Man befestigte sie über einer passenden Gaslampe, die man gleichmäfsiger Erwärmung wegen mit einem halbkugelförmigen Schornstein von Eisenblech versehen hatte, in dessen Mitte sich zum Schutze gegen die directe Flamme, etwa 5 Millimeter von dem Boden der Retorte entfernt, auf 3 Stiften befestigt, eine eiserne Schale befand, und liefs das hakenförmig gebogene Ende des Halses als Gasentbindungsrohr

unter Quecksilber in einer Glaswanne münden. Von da liefs sich dann der entwickelte Sauerstoff vermittelst eines darüber gestülpten, tubulirten Glöckchens in die weiteren Apparate leiten. Der Zweck dieser ganzen Vorrichtung war, beliebige Quantitäten Sauerstoff mit willkürlicher Geschwindigkeit durch die Apparate zu schicken, indem der Gasstrom durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen, sowie durch in den übrigen Theilen des Apparates eingeschaltete Klemmhähne regulirt werden konnte, in der Art, dafs der Ueberschufs des entbundenen Sauerstoffs durch das Quecksilber unter dem Glöckchen hindurch entweichen mufste. Zugleich erlaubte unsere Vorrichtung, zu jeder Zeit die Gasentwickelung zu unterbrechen, ohne die Möglichkeit fürchten zu müssen, dafs das Gas durch eingetretene atmosphärische Luft verunreinigt würde, da beim Erkalten der Retorte das Quecksilber in den Hals derselben zurücksteigen mufste.

An diesen Sauerstoffentwickelungsapparat schliefsen sich die Reinigungsapparate, wie sie in der vorhergehenden Abhandlung näher beschrieben sind. Dieselben bestehen 1) aus einer 5 Decimeter langen Perlenröhre, deren Perlen mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron und Kalihydrat befeuchtet waren, 2) aus drei eben solchen Röhren, deren Perlen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, und endlich 3) aus einer Glasröhre, gefüllt mit gröblich gepulvertem, frisch ausgeglühtem Natronkalk. Die Verbindungen waren mit ungeschwefelten Caoutchoucröhrchen hergestellt, die zur Vermeidung jeder möglichen Diffusion mit einem Kitt, aus Wachs, Colophonium und Leinöl bereitet, überzogen waren. Diese Reinigungsapparate befreiten den entwickelten Sauerstoff von jeder Spur Chlor und Wasserdampf, so dafs er weder auf Jodkalium noch auf wasserfreie Phosphorsäure einwirkte.

Durch eine mit einem Klemmhahn verschliefsbare Caoutchoucröhre trat dann das Gas in den eigentlichen Apparat, der zur Erzeugung des Ozons, zur Bestimmung der Condensation und zur chemischen Bestimmung des gebildeten Ozons diente. Wir wollen ihn kurzweg Ozonisationsapparat nennen. Seine Einrichtung war im Wesentlichen folgende (vgl. Fig. 7 auf Tafel IV): Eine etwa 8 Decimeter lange, $2^1/_2$ bis 3 Centimeter weite Glasröhre enthielt ein Ozonisationsbündel von acht etwa 5 Decimeter langen Glasröhrchen, dessen beide Platinpole durch die Wandungen eingeschmolzen waren. An die eine Seite dieser Röhre war ein $1^1/_2$ Millimeter weites, genau nach Cubikmillimeter eingetheiltes Glasröhrchen von 4 Decimeter Länge rechtwinkelig angesetzt, dessen Ende ähnlich einer Gasentbindungsröhre hakenförmig gebogen war. Die andere Seite, die sich an den Reinigungsapparat schlofs, war in eine mit zwei $^1/_2$ Centimeter weiten Kugeln versehene Röhre von etwa 1 Millimeter Weite ausgezogen und ähnlich einem Will-Varrentrapp'schen Stickstoffapparat gebogen. In die Krümmung zwischen den beiden Kugeln war etwas Schwefelsäure gebracht, welche den ganzen Inhalt des Ozonisationsapparats abschlofs und so, wenn der Klemmhahn zwischen Reinigungs- und Ozonisationsapparat geschlossen war, eine Berührung des gebildeten Ozons mit dem verbindenden Caoutchoucröhrchen verhinderte, aber, wenn der Klemmhahn geöffnet und die Sauerstoffentwickelung in Gang gesetzt war, doch das Durchleiten des Gases durch den ganzen Apparat nicht störte. Während nun also die Ozonisationsröhre durch das Caoutchoucröhrchen mit dem Klemmhahn an den Reinigungsapparat verbunden horizontal gestellt war, mündete das oben erwähnte graduirte Röhrchen, vertical stehend, in ein Glas mit Schwefelsäure, von wo aus das Gas durch ein übergestülptes tubulirtes Glöckchen weiter geleitet wurde, und

zwar in der Weise, dafs in den gebogenen Tubulus eine mit Jodkalium getränkte Perlenröhre eingeschliffen war, die dann weiter mit einem Gasometer in Verbindung stand, an welchem man annähernd die Menge des durch den Apparat geleiteten Gases zu bestimmen im Stande war. Neben der Ozonisationsröhre befand sich dann noch während der Versuche eine ihr ähnlich gestaltete Glasröhre von nahezu gleicher Gröfse, welche, auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen in ein graduirtes, senkrecht gebogenes Röhrchen endend, das durch Schwefelsäure abgesperrt war, als Luftthermometer diente.

Die Röhren, welche zur Construction des Ozonisationsapparates verwendet wurden, waren vorher aufs Sorgfältigste gereinigt; nachdem dann das Ozonisationsbündel eingeschmolzen und die graduirte Röhre angesetzt, überhaupt der Ozonisationsapparat für den Versuch fertig war, wurde er noch einmal einer zweiten Reinigung, besonders zur Entfernung alles Fettes u. s. w. unterworfen. Diese geschah in der Weise, dafs der Apparat mittelst eines Stopfens senkrecht in ein Alkohol enthaltendes Kölbchen eingesetzt und nun der Alkohol zum Sieden erhitzt wurde. Die in die Röhre getriebenen Alkoholdämpfe verdichteten sich in derselben und der zurückfliefsende heifse Alkohol nahm die letzten, etwa noch vorhandenen Spuren von Unreinigkeiten weg. Diefs wurde so lange fortgesetzt, bis die Röhre so heifs war, dafs keine Condensation mehr in ihr stattfand; dann liefs man den Alkohol abtropfen und trocknete den Apparat durch hindurchgeleitete warme und vollständig getrocknete Luft.

Der Gang der Versuche, die man unmittelbar nach einander, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, anstellte, war folgender: Nachdem man sich vom luftdichten Verschlufs der Verbindungen überzeugt hatte, füllte man durch Erhitzen

der Retorte den ganzen Apparat mit Sauerstoff, indem man 6 bis 8 Liter dieses Gases hindurchleitete, was man am Gasometer ablesen konnte. Nun wurde der Klemmhahn geschlossen, die Lampe gelöscht und der ganze Apparat bei verschiedenen Versuchen von 4 bis zu 24 Stunden der Ruhe überlassen. Nach vollständiger Abkühlung und nachdem man sich überzeugt hatte, dafs kein Gas durch den Klemmhahn aus der Ozonisationsröhre zurückgetreten war, was man an der Stellung des Schwefelsäuretropfens zwischen den zwei Kugeln beobachten konnte, schritt man zur Ablesung des Volums. Vor der Zusammenstellung des Apparates hatte man, durch Anfüllen der Ozonisationsröhre mit Alkohol und Messen desselben, ihren Inhalt bis zur absperrenden Schwefelsäure genau bestimmt; das Gasvolumen, welches der Ozonisation unterworfen werden sollte, ergab sich also aus der Stellung der Schwefelsäure in dem in Cubikmillimeter graduirten Theil der Röhre, wobei der Druck, unter dem sich das Gas befand, durch den Barometerstand weniger dem der Schwefelsäuresäule *) in der graduirten Röhre entsprechenden Quecksilberdruck angegeben wurde; letztere las man an einer hinter die Röhre gestellten Glasscala ab. Die Temperatur ergab sich aus dem Stand eines neben dem Apparat hängenden Thermometers. Das Luftthermometer diente dazu, etwaige Fehler in den Ablesungen zu controliren und die Resultate nach seinem Gange zu corrigiren; es wurden an ihm dieselben Beobachtungen, wie am Apparat selbst, angestellt. Nach den Ablesungen schritt man zur Ozonisation,

---

*) Das specifische Gewicht der Schwefelsäure war beim Beginn der Versuche als 1,8 bestimmt, und hatte sich bis zum Schlufs derselben so wenig geändert, dafs es bei allen angeführten Versuchen als 1,8 in Rechnung gebracht werden konnte.

indem man die beiden Platindrähte des Ozonisationsbündels mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparates verband, in dessen Kreis, wie bei den früheren Versuchen, eine kleine Leidner Flasche eingeschaltet war. Nach einigen Stunden war das der Stärke der Induction entsprechende Maximum der Condensation erreicht. Man überliefs den Apparat wieder einige Zeit der Ruhe und wiederholte die Ablesungen ganz, wie sie vor der Ozonisation ausgeführt waren. Die Differenz der beiden Resultate, auf 0^0 und 760^{mm} Druck berechnet, ergab die Condensation des Gases. Es blieb nun noch übrig, das Ozon durch die Jodkaliumröhre zu leiten und das ausgeschiedene Jod auf die gewöhnliche Weise, durch unterschwefligsaures Natron, zu titriren, um die Menge des gebildeten Ozons chemisch zu bestimmen. Zu dem Ende erhitzte man die Retorte bis zur Sauerstoffentwickelung, verband mit dem Tubulus des in die Schwefelsäure tauchenden Glöckchens die eingeschliffene Jodkaliumröhre, öffnete den Klemmhahn zwischen Reinigungs- und Ozonisationsapparat und liefs ungefähr 2 Liter Sauerstoff hindurchstreichen. Wie man sich durch vorläufige Versuche überzeugt hatte, reagirte das entweichende Gas schon nach dem Durchleiten von $^3/_4$ Liter kaum mehr auf Jodkalium; es war daher die Menge von 2 Liter mehr als genügend, um alles Ozon zu verdrängen und den Apparat für den folgenden Versuch mit reinem Sauerstoff zu füllen. In angegebener Weise wurden vierzehn Versuche hinter einander angestellt, von denen die fünf ersten als Probeversuche betrachtet und nicht aufgeführt werden; sie gaben schwankende Resultate, wahrscheinlich, weil erst nach und nach sämmtlicher Stickstoff vollständig entfernt wurde. Die Resultate der neun letzten Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Versuch.		Lufthermometer. Volum.	Lufthermometer. Differenz der Schwefelsäurehöhen in Centimetern.	Lufthermometer. Berechnete Quecksilberhöhe in Millimetern.	Barometerstand.	Thermometerstand.	Ozonisationsapparat. Volum des Sauerstoffs in Cubikcentimetern.	Ozonisationsapparat. Differenz der Schwefelsäurehöhen in Centimetern.	Ozonisationsapparat. Berechnete Quecksilberhöhe in Millimetern.	Ozonisationsapparat. Reducirtes Volum auf 0° und 760 MM. in Cubikcentimetern.	Gefundene Contraction für 0° und 760 MM. in Cubikcentimetern.	Durch Titration gefundene Jodmenge in Grammen.	Der Jodmenge entsprechender Sauerstoff in Cubikcentimetern.	Gewichtsprocente des gebildeten Ozons.
1.	Vor d. Versuch	168,8	16,8	22,2	74,0	18° C.	190,6	9,3	12,3	172,18	4,03	0,09232	4,06	2,36
	Nach d. Versuch	168,8	17,0	22,5	74,0	18° C.	189,35	18,5	24,5	166,15				
2.	Vor d. Versuch	168,9	16,2	21,4	73,9	17,8° C.	190,24	12,0	15,88	178,6	2,44	0,059117	2,6	1,48
	Nach d. Versuch	168,9	16,2	21,4	73,9	17,8° C.	189,5	17,7	23,4	176,16				
3.	Vor d. Versuch	168,7	16,7	22,09	73,7	17,0° C.	190,9	6,4	8,47	172,7	5,4	0,12489	5,49	3,18
	Nach d. Versuch	168,67	17,6	23,28	73,95	16,8° C.	189,3	20,2	26,72	167,3				
4.	Vor d. Versuch	168,67	17,7	23,4	74,0	16,5° C.	190,9	6,5	8,6	172,9	3,5	0,08882	3,8	2,24
	Nach d. Versuch	168,67	17,7	23,4	74,0	17,0° C.	189,9	14,7	19,5	169,4				
5.	Vor d. Versuch	168,5	20,6	27,3	74,2	16,0° C.	191,2	5,6	7,4	174,4	2,74	0,07095	3,1	1,79
	Nach d. Versuch	168,6	19,7	26,1	74,2	16,2° C.	190,5	12,15	16,1	171,66				
6.	Vor d. Versuch	168,4	22,4	29,6	74,3	15,8° C.	191,08	6,5	8,6	174,5	4,7	0,10500	4,47	2,65
	Nach d. Versuch	168,5	20,5	27,4	74,1	16,0° C.	189,88	16,1	21,5	169,8				
7.	Vor d. Versuch	168,6	19,4	25,6	74,1	17,0° C.	192			176,1	1,22	0,02818	1,23	0,70
	Nach d. Versuch	168,52	20,3	26,8	74,2	16,5° C.	191,4	3,8	5	174,88				
8.	Vor d. Versuch	168,6	19,6	25,9	74,2	17,0° C.	192			176,9	4,7	0,10599	4,66	2,64
	Nach d. Versuch	168,75	17,8	23,5	74,3	17,7° C.	190,8	8,6	11,3	172,2				
9.	Vor d. Versuch	168,78	17,5	23,1	74,05	17,7° C.	191,45	3,8	4,3	174,0	10,0	0,22698	9,998	5,74
	Nach d. Versuch	168,9	15,4	20,0	74,0	19° C.	188,8	25,4	33,6	164,0				

Es ergeben sich aus dieser Tabelle die schon in oben erwähntem Nachtrag angegebenen Resultate, welche wir jenem entnommen folgen lassen. *Das Volüm des Sauerstoffs verkleinert sich bei der Ozonisation gerade um so viel, als das Volum desjenigen Sauerstoffs beträgt, welcher sich aus der Jodmenge berechnet, die dieses Ozon aus Jodkalium frei macht. Es verschwindet demnach bei der Ozonisation das Volum des bei der Entozonisation activ auftretenden Sauerstoffs vollständig. Die Gröfse der Contraction ist proportional der Stärke der Ozonisation*; wie Versuch 1, 7 und 9 beweisen, die in ihren Resultaten gleich gut stimmen, obwohl die Gewichtsprocente des gebildeten Ozons weit genug auseinander liegen.

Zu bemerken ist, was bei allen früheren Versuchen nicht beobachtet werden konnte, dafs die Zunahme der Ozonisation bis zu der vorher nie erreichten Höhe von 3,1 und 5,7 Procent nur durch mehrstündige Einwirkung eines kräftigen Stromes erzielt wurde. Neben der Dauer der Einwirkung des Stromes hat die Stärke desselben einen entschiedenen Einflufs auf das in jedem Versuch erhaltene Maximum der Ozonisation. Die Contraction nimmt im Anfang des Versuchs stundenlang gleichmäfsig zu, erreicht dann aber ein Maximum, das natürlich von der Stärke der Induction abhängt. Daraus ergiebt sich eine Fehlerquelle für jene früheren Versuche, bei denen der Sauerstoff, wenn auch im langsamen Strome, durch die Ozonisationsröhre geleitet wurde. Doch dürfte der Fehler nicht so grofs sein, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, da bei den Versuchen über Einwirkung der Temperatur und des Drucks stets der Sauerstoff mit möglichst gleichmäfsiger Geschwindigkeit hindurchgeleitet wurde und die Zunahme der Ozonisation nur sehr langsam erfolgt. Vielleicht erklären sich daraus die Differenzen, die sich bei jenen Versuchen herausstellten.

In wie weit aber das jedesmal auftretende Maximum der Ozonbildung von der Stärke der Induction und der Temperatur abhängig ist, darüber werden wir in einer weiteren Abhandlung berichten.

Die Angabe von Andrews und Tait, dafs bei der Zerstörung des Ozons durch Quecksilber keine Aenderung des Volums eintritt, hoffen wir durch Versuche bestätigen zu können; dafs sich bei dieser Zerstörung Quecksilberoxyd bildet, haben bereits angestellte Versuche erwiesen.

Nimmt man erstere Angabe von Andrews und Tait als richtig an und hält sie zusammen mit dem Verschwinden des hier gewifs das Quecksilber oxydirenden Ozons; wird also das Volum bei Zerstörung des Ozons durch Quecksilberoxydbildung nicht verändert, so läfst sich die ganze Erscheinung einfach durch die Annahme erklären, dafs mehrere Sauerstoffatome sich unter entsprechender Condensation zu *einem* Ozonmolecul vereinigen, dafs aber bei der Einwirkung des Ozons auf andere Körper nur *eins* von diesen Sauerstoffatomen die Oxydation bewirkt, also activ auftritt, während der Rest mit seinem ursprünglichen Volumen wieder als gewöhnlicher Sauerstoff erscheint. Am wahrscheinlichsten erscheint die schon früher von Weltzien ausgesprochene Ansicht, dafs *zwei* Atome Sauerstoff zu einem Molecul Ozon unter Verdichtung auf die Hälfte zusammentreten. Vielleicht dürften sich dadurch viele Erscheinungen einfach erklären lassen, aus denen man auf das gegensätzliche Verhältnifs zwischen Ozon und Antozon geschlossen hat.

Freiburg, im September 1863.



Ueber die Isomerie des Chlorobenzols und des zweifach-gechlorten Toluols;

von *A. Cahours* *).

Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist, darzuthun, dafs das Chlorobenzol und das zweifach-gechlorte Toluol ganz einfach nur isomer und nicht identisch sind, wie man auf Grund ihrer Umwandlung in Bittermandelöl, bei der Einwirkung von rothem Quecksilberoxyd, schliefsen konnte.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf zweifach-gechlortes Toluol tritt das Bittermandelöl nur zufällig auf, während bei der Einwirkung jenes Reagens auf Chlorobenzol das von Naquet beschriebene Product sich nur in äufserst geringer Menge bildet. Aufserdem : während das Chlorobenzol durch Wasser in geschlossenen Röhren bei 130 bis 140° vollständig zu Bittermandelöl umgewandelt wird, bildet das zweifach-gechlorte Toluol keine Spur davon.

Diese beiden Thatsachen, welche ganz leicht zu constatiren sind, reichen offenbar hin, bezüglich der genannten zwei Substanzen jeden Gedanken an Identität der Constitution zu zerstören. Die wirkliche Identität von zwei Verbindungen ist in der That nur dann anzunehmen, wenn diese zwei Verbindungen, bei hinlänglicher Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, bei der Einwirkung der nämlichen Agentien überall dieselben Producte liefern. Da es nun kaum isomere Körper giebt, welche nicht bei der Einwirkung von kräftiger eingreifenden Agentien dasselbe Product liefern könnten, so mufs man sich sehr hüten, auf die einzige That-

*) Compt. rend. LVI, 703. (Vgl. diesen Supplementband, S. 253 u. 258. *D. R.*)

sache hin, dafs zwei Körper bei einer bestimmten Reaction sich zu derselben Substanz umwandeln können, auf ihre Identität zu schliefsen.

So können das salicylsaure Methyl und die Anissäure — welche Körper dieselben Elemente nach denselben Proportionen verbunden in sich enthalten, und deren Constitutionsverschiedenheit sich doch sofort in den äufseren Eigenschaften und in den Fundamentalreactionen zu erkennen giebt — sich zu demselben Product, dem Anisol, umwandeln, wenn man sie der gleichzeitigen Einwirkung einer alkalischen Base und einer Temperatur von etwa 300° unterwirft. Ganz Entsprechendes scheint mir für das Chlorobenzol und das zweifach-gechlorte Toluol der Fall zu sein, deren physikalische Eigenschaften nahezu übereinstimmen.

Unter der Einwirkung der vorwiegenden Affinität des Chlors zum Quecksilber wird das Oxyd des letzteren Metalls zersetzt und der Sauerstoff nimmt im Entstehungszustand die Stelle des Chlors ein, um, welche der beiden Substanzen auch die gerade betrachtete sei, Bittermandelöl entstehen zn lassen; was auf ihre Identität schliefsen liefs. Läfst man weniger leicht zersetzbare Agentien einwirken, wie Kali oder Wasser, so zeigt nur das Chlorobenzol, welches das Chlor in einem Zustand gröfserer Beweglichkeit zu enthalten scheint als das zweifach-gechlorte Toluol, die Fähigkeit, das Chlor gegen eine äquivalente Menge Sauerstoff auszutauschen, um wiederum Bittermandelöl, die Substanz aus welcher es selbst entstanden, entstehen zu lassen.

Läfst man Chlor auf zweifach-gechlortes Toluol einwirken, so bildet sich nach Naquet ein Substitutionsproduct, welchem er die Formel $C_{14}H_5Cl_3$ beilegt. Ich habe meinerseits erkannt, dafs das Chlorobenzol sich gegen das Chlor in ganz ähnlicher Weise verhält und dafs es ein ebenso zusammengesetztes Product bildet. Nun scheinen sich diese

beiden Producte einander noch näher zu kommen, als das Chlorobenzol und das zweifach-gechlorte Toluol. In der That wird das von Naquet erhaltene Product durch alkoholische Kalilösung zu benzoësaurem Salz umgewandelt, und dasselbe ist der Fall für das von mir aus dem Chlorobenzol erhaltene Product, so dafs man auf die Identität beider Substanzen schliefsen könnte; aber während die aus Chlorobenzol dargestellte Substanz bei gleichzeitiger Einwirkung von Hitze und Wasser, wenn sie mit dem letzteren in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang einer Temperatur von etwa 140^0 ausgesetzt bleibt, zu Benzoësäure umgewandelt wird, giebt die aus zweifach-gechlortem Toluol dargestellte Substanz nach Naquet's Beobachtung unter denselben Umständen keine Spur Benzoësäure. Es ist wahrscheinlich, und ich beabsichtige diefs zu untersuchen, dafs die an Chlor noch reicheren Derivate des Chlorobenzols und des zweifach-gechlorten Toluols sich näher und näher kommen, um zuletzt ganz übereinzustimmen. So geben das zweifach-gechlorte essigsaure Methyl und das zweifach-gechlorte ameisensaure Aethyl, zwei isomere Substanzen von sehr verschiedenen chemischen Eigenschaften, nach Cloëz bei weiterer Einwirkung des Chlors ein und dasselbe Endproduct, indem die Anhäufung eines Körpers, dessen Eigenschaften denen des von ihm ersetzten Wasserstoffs entgegengesetzte sind, in dem ursprünglichen Molecul der beiden isomeren Aetherarten in beiden Fällen einen und denselben Gleichgewichtszustand hervorzubringen strebt.

Das Chlorobenzol und das zweifach-gechlorte Toluol müssen somit jetzt als zwei nur isomere Körper betrachtet werden. Wenn die sehr grofse Aehnlichkeit, welche sie in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, und ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung gewisser Agentien ganz identische Producte zu geben, sie als dieselbe Substanz betrachten lassen möchten, so weist andererseits das vollkommen ver-

schiedene Verhalten, welches sie unter ganz ähnlichen Umständen zeigen, jeden Gedanken an Identität zurück. Wenn das zweifach-gechlorte Toluol in einigen besonderen Fällen eine gewisse Tendenz zeigt, Verbindungen aus der Benzoësäurereihe zu liefern, so zeigt es, wie man gestehen mufs, in der gröfseren Zahl der Fälle einen Widerstand, den man niemals bei dem Chlorobenzol wahrnimmt, welches etwas von der Molecularanordnung des Bittermandelöls, aus dem es entstanden ist, bewahrt zu haben scheint und in Folge dessen dazu immer dann zurückzukommen strebt, wenn man ihm Gelegenheit giebt, seinen Chlorgehalt gegen eine äquivalente Menge Sauerstoff umzutauschen.

Es ist diefs keine isolirt stehende Thatsache; ich will nur an Ein Beispiel erinnern. Während die Verbindung $C_6H_5Br_3$, welche Berthelot durch Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin erhielt und als Tribromhydrin bezeichnete, Glycerin mit der gröfsten Leichtigkeit bei Einwirkung von Kali oder von Silberoxyd wieder zu bilden geneigt ist, und während das Dreifach-Bromallyl, welches Wurtz durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhielt und dessen Zusammensetzung mit der des Tribromhydrins identisch ist, gleichfalls unter den genannten Umständen Glycerin wieder bildet, giebt die Bromverbindung des gebromten Propylens, welche mit den vorhergehend genannten Substanzen isomere Verbindung durch die aufeinander folgende Einwirkung des Broms, des Kali's und nochmals des Broms auf das durch Zersetzung des Amylalkohols und höherer Homologe desselben oder auch entsprechender Säuren durch Glühhitze erhaltene Propylen dargestellt ist, unter denselben Umständen keine Spur Glycerin. Nun leitet sich das Tribromhydrin direct von dem Glycerin ab; Wurtz' Dreifach-Bromallyl leitet sich gleichfalls, wenn auch in entfernterer Weise, davon ab; es zeigen sich somit in diesen Producten besondere

Befähigungen, unter dem Einflusse chemischer Kräfte die ursprüngliche Substanz wieder zu geben, während eine solche Befähigung für die Bromverbindung des gebromten Propylens nicht existirt, deren Bildung weder in näherer noch in entfernterer Beziehung zum Glycerin steht.

Wenn zwei Körper, welchen dieselbe procentische Zusammensetzung, dasselbe Aequivalentgewicht und dieselbe Atomgruppirung und aufserdem nahezu übereinstimmende physikalische Eigenschaften zukommen, zwei bestimmt verschiedene Entstehungsweisen haben, so scheinen sie in allen den Umwandlungen, welche man für sie durch die Einwirkung von Reagentien bewirken kann, so lange das Molecul nicht auseinander geht Etwas zu behalten, was an ihren Ursprung erinnert und sich in ihren verschiedenen Derivaten wiederfindet. So zeigen die Verbindungen, die sich unter dem Einflusse von Kräften, über welche die Natur verfügt, bildeten, ganz bestimmte Unterschiede von den damit isomeren Substanzen, welche unter dem Einflufs mehr oder weniger erhöhter Temperaturen oder energischer chemischer Einwirkungen entstanden sind. Die ersteren tragen gleichsam ein unzerstörbares Merkmal, welches sich in allen ihnen später aufgedrückten Umwandlungen wiederfindet und die Möglichkeit bedingt, dafs man von den verschiedenen Derivaten in einer Menge von Einflüssen wieder zu der Muttersubstanz zurückkommen kann; während die mit diesen verschiedenen Derivaten isomeren Substanzen diese Muttersubstanz nur unter ganz besonderen Umständen entstehen lassen können, was, wenn man nur eine vereinzelte Reaction betrachten wollte, mit Unrecht auf die Identität jener Derivate und dieser mit ihnen isomeren Substanzen schliefsen lassen würde *).

---

*) Cahours bespricht hier noch die Möglichkeit der Existenz zweier paralleler Reihen von Alkoholen : durch Gährung gebil-

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs das durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls (Cuminol) erhaltene Chlorocuminol sich, entsprechend wie das Chlorobenzol, wieder zu Cuminol umwandeln läfst, sowohl durch alkoholische Kalilösung als durch die Einwirkung von Wasser in geschlossenen Gefäfsen bei 140 bis 150°.

Dieses Mittel, von einer chlorhaltigen Verbindung zu der entsprechenden sauerstoffhaltigen überzugehen, welches in den beiden genannten Fällen sich mit ganz glatten Resultaten anwenden läfst, dürfte, wenn es sich als ein allgemeiner anwendbares erweist, unter gewissen Umständen beachtenswerthe Reactionen ergeben.

Ueber die Bromkohlensäure;

von *J. Schiel.*

Um über die Existenz der nirgends erwähnten Bromkohlensäure Aufklärung zu erhalten, habe ich unter anderen den folgenden Versuch angestellt. Ein Glaskügelchen mit Spitze wurde mit trockenem Brom gefüllt und die Spitze zugeschmolzen, das Kügelchen in einen wohl gereinigten und ausgetrockneten Glasballon von $1^1/_2$ Liter Capacität gebracht, der Hals des Ballons sodann ausgezogen und mit dem Seitenstück einer Handluftpumpe luftdicht verbunden, während das zweite

---

deter oder (wie der Holzgeist oder der Caprylalkohol) durch Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze entstandener, und wirft die Frage auf, ob der aus Aethylen, das durch Zersetzung organischer Substanzen durch starke Hitze entstanden, dargestellte Alkohol mit dem bei der geistigen Gährung sich bildenden wirklich ganz identisch sei.

Seitenstück der Luftpumpe mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt wurde, das mit reinem Kohlenoxydgas angefüllt war. Zwischen Luftpumpe und Ballon waren einige Röhren eingeschaltet, die mit Stücken caustischem Kalk und Kali angefüllt waren. Nachdem der Ballon möglichst luftleer gepumpt worden war, wurde er mit Kohlenoxydgas gefüllt, achtmal nacheinander ausgepumpt und jedesmal mit neuem trockenem Kohlenoxydgas vom gewöhnlichen Luftdruck gefüllt; hierauf wurde er an der ausgezogenen Stelle mit dem Löthrohr ab- und zugeschmolzen und durch Schütteln des Ballons die kleine Kugel zerbrochen; der entstandene dunkelgefärbte Bromdampf machte den Ballon fast vollständig undurchsichtig. Das Gewicht des Broms betrug so viel, dafs nicht ganz die Hälfte des vorhandenen Kohlenoxydgases in $COBr_2$ übergeführt werden konnte. Der Ballon wurde nun der Einwirkung der Sonne ausgesetzt. Nach einigen Tagen war die intensive Färbung seines Inhalts verschwunden, das Gas war blafsgelblich geworden. Um zu sehen, ob eine vollständige Entfärbung eintrete, liefs ich den Ballon an einem sonnigen Orte liegen, aber obgleich er seit August 1861 unberührt liegen blieb, trat dennoch keine vollständige Entfärbung ein; das Gas blieb schwach blafsgelb und nur wenn man den langen Weg durch das Gefäfs sah, hatte das Gas (bei einer Schicht von 32 Centimeter Dicke) eine röthliche Färbung. Als die Spitze des Ballons unter einer Lösung von caustischem Kali geöffnet wurde, trat sogleich eine rasche Zersetzung der gebildeten Bromkohlensäure ein, die Producte dieser Zersetzung, Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure, wurden von der Kalilauge rasch absorbirt und nach 10 bis 15 Minuten war nahezu die Hälfte des Ballons mit Flüssigkeit gefüllt; der Gasrückstand erwies sich als Kohlenoxydgas. Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dafs wenn der Ballon seine ursprüngliche Füllung von Kohlenoxydgas und Bromdampf enthalten

hätte, eine solche Erscheinung nicht hätte stattfinden können. Die Existenz der Bromkohlensäure ist, wie ich glaube, hierdurch unzweideutig festgestellt; ich hoffe indessen bald eine bequemere Methode ihrer Darstellung mittheilen zu können.

Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn mittelst Salzsäure;

von Dr. *Zabelin* aus St. Petersburg.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Menschenharn versetzt man bekanntlich in den meisten Fällen 100 bis 200 CC. dieser Flüssigkeit mit 5 bis 20 CC. Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.), läfst 24 bis 48 Stunden ruhig stehen, filtrirt dann den ausgeschiedenen Niederschlag auf ein bei 100° gewogenes Filter ab, wascht aus, trocknet wieder und wiegt.

Dieses Verfahren liefert keine sehr genauen Resultate und man war immer bestrebt, ein besseres an seine Stelle zu setzen; aber keine einzige der neu angegebenen Methoden ist im Stande gewesen, eine allgemeinere Anwendung sich zu erringen, theils weil gegen die Zuverlässigkeit derselben ebenfalls vielerlei Einwände gemacht werden konnten, theils weil die Ausführung für gröfsere Versuchsreihen zu complicirt war.

Eine correcte und leicht auszuführende Bestimmung der Harnsäure ist unumgänglich nöthig, um die Ausscheidungsverhältnisse dieses für den Organismus so wichtigen Stoffes unter verschiedenen Verhältnissen eingehender als bis jetzt, wo beinahe nur die Beobachtungen von Heinrich Ranke

(über die Ausscheidung der Harnsäure, München 1858) vorliegen, zu untersuchen. Es wird aber schwer sein, eine diesen Anforderungen entsprechende neue Methode zu finden, daher man vorläufig darauf bedacht sein mufs, die einfache Fällung der Harnsäure mit Salzsäure brauchbar zu machen.

Die Harnsäure ist in kaltem Wasser oder verdünnter Salzsäure sehr wenig löslich, und zwar 1 Theil in 14000 bis 15000 Theilen Wasser. Die einzige Ungenauigkeit obiger Methode kann nur darin beruhen, dafs kleine Mengen Harnsäure in der Flüssigkeit beim Ausfällen gelöst bleiben oder sich im Waschwasser lösen, was bei der geringen Menge Harnsäure im Harn ins Gewicht fallen mufs. Herr Prof. Voit forderte mich auf, in dieser Beziehung das Verfahren zu controliren; es sollte zugesehen werden, wie grofs der Grad der Genauigkeit desselben sei und ob vielleicht durch Zurechnung des gelöst bleibenden Antheils eine Verbesserung anzubringen wäre.

I. — Es war natürlich vor Allem zu prüfen, ob die Bestimmung der Harnsäure durch Fällen mit Salzsäure überhaupt auf Genauigkeit Anspruch mache und also die im gleichen Harn auf gleiche Weise ausgeführten Analysen unter sich ein übereinstimmendes Resultat geben. War letzteres nicht der Fall, so mufste von vorn herein das Unternehmen aufgegeben werden. Ich habe drei Versuchsreihen zu dem Zweck angestellt.

1. Von dem gleichen Menschenharn wurden drei Portionen zu je 100 CC. genommen und jede mit 10 CC. Salzsäure versetzt und 48 Stunden lang stehen gelassen, der Niederschlag auf ein bei 100° getrocknetes Filter abfiltrirt, derselbe mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Chlor mehr vorhanden war, dann bei 100° getrocknet und im Uhrglasapparat gewogen. Das Gewicht der so erhaltenen Harnsäure betrug :

Nr. 1. 0,0454 Grm. Harnsäure
Nr. 2. 0,0464 „ „
Nr. 3. 0,0458 „ „

2. Drei Portionen eines anderen Menschenharns zu je 200 CC., mit je 25 CC. Salzsäure versetzt, ergaben :

Nr. 1. 0,1003 Grm. Harnsäure
Nr. 2. 0,1016 „ „
Nr. 3. 0,1014 „ „

3. Zwei Portionen Menschenharn zu je 200 CC. mit je 10 CC. Salzsäure lieferten :

Nr. 1. 0,0736 Grm. Harnsäure
Nr. 2. 0,0732 „ „

Die unter den gleichen Umständen in demselben Harn gemachten Harnsäurebestimmungen, bei denen auch die Menge der zum Auswaschen angewandten Waschflüssigkeit nahezu gleich erhalten war, differiren also im höchsten Falle um 1,3 Milligrm., so dafs das Verfahren an und für sich so überstimmende Resultate ergiebt, als nur erwartet werden kann.

Wenn daher ein Fehler z. B. durch Auflösen von Harnsäure im Wasser vorhanden ist, so ist derselbe unter gleichen Versuchsverhältnissen ein constanter. Es fragt sich nun, ob ein solcher Fehler vorkommt und wie grofs er ist.

II. — Nimmt man eine genau abgewogene Menge reiner, aus Schlangenexcrementen dargestellter und bei 100° getrockneter Harnsäure und sieht, wieviel man davon nach dem Auflösen in Natronlauge und abermaligem Fällen mit Salzsäure wieder erhält, so ergiebt sich, ob man bei dieser Methode der Harnsäurebestimmung einen Fehler macht und wie grofs er ist.

Herr Prof. Voit hatte schon früher einige hierher gehörige Analysen angestellt, die ihn bewogen, die Sache durch mich weiter verfolgen zu lassen. deren Resultate er mir mit-

theilte. Er löste reine Harnsäure in etwas Natronlauge auf, verdünnte mit etwa 100 CC. Wasser und versetzte mit 10 CC. Salzsäure; er erhielt so nach dem Auswaschen mit nahezu gleichen Mengen Wasser :

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1.	0,3102	0,3038	0,0064	2,06
Nr. 2.	0,2352	0,2255	0,0097	4,12
Nr. 3.	0,1359	0,1273	0,0086	6,32

Diese Angaben zeigen schon, dafs allerdings der Fehler bei der Ausfällung der Harnsäure nicht unbedeutend und dafs er ein constanter ist, wie oben nach den genau übereinstimmenden Analysen der Harnsäure im Harn angenommen werden mufste. Ich suchte diefs durch ausgedehntere Versuchsreihen sicher zu stellen.

Folgende sechs Portionen reiner Harnsäure wurden zu dem Zweck in je 10 CC. verdünnter Natronlauge aufgelöst, diese Lösung dann mit je 95 CC. destillirten Wassers verdünnt und dann zu jeder 12 CC. Salzsäure zugesetzt; die Menge der zum Versuch bestimmten Harnsäure nahm dabei allmälig ab, aber die Flüssigkeitsmenge, aus der sie ausgefällt wurde, und auch die zum Auswaschen verwendete wurde in allen Fällen ganz gleich genommen. Ich erhielt :

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1.	0,2053	0,1951	0,0102	5,0
Nr. 2.	0,1896	0,1796	0,0100	5,3
Nr. 3.	0,1227	0,1124	0,0103	8,4
Nr. 4.	0,0897	0,0796	0,0101	11,2
Nr. 5.	0,0496	0,0404	0,0092	18,5
Nr. 6.	0,0431	0,0340	0,0091	21,1

In Nr. 1 und 2 fiel die Harnsäure beim Salzsäurezusatz sofort heraus, in den übrigen Portionen erst nach einiger Zeit, und zwar um so später, je verdünnter die Lösung war.

Es zeigt sich hier aufs Sicherste, dafs der Verlust an Harnsäure bei der gleichen Flüssigkeitsmenge und übrigens sich gleich bleibenden Verhältnissen immer gleich grofs ist, denn die gröfste Differenz im Verlust beträgt nur 1,2 Milligrm.; es ist dabei ganz gleichgültig, ob viel oder wenig Harnsäure vorhanden ist.

Da der Verlust ein gleicher, die Menge der verbrauchten Harnsäure aber verschieden ist, so stellt sich, wie auch in den vorigen drei Beispielen, der Fehler auf gleiche Mengen Harnsäure, z. B. auf 100 Grm. berechnet, ganz ungleich; er fällt um so gröfser aus, je geringer die Harnsäuremenge ist.

III. — Wenn dieser unter gleichen Versuchsverhältnissen constante Fehler durch Auflösen eines bestimmten Antheils der Harnsäure entsteht, wie es von vorn herein wahrscheinlich ist, so darf derselbe nicht constant bleiben, sobald man die Harnsäure nicht mehr wie oben unter gleichen Umständen niederschlägt, also entweder die gleiche Menge derselben in einer verschiedenen Flüssigkeitsmenge sich befindet, oder auch verschiedene Mengen Wasser zum Auswaschen gebraucht worden sind; es mufs dann bei Vermehrung der Wassermenge sich der Verlust an Harnsäure vergröfsern. Es ist aber vielleicht nicht gleichgültig, ob man a) die Harnsäure aus verschieden verdünnten Lösungen fällt, oder b) verschiedene Mengen Wasser zum Auswaschen anwendet, oder c) mehr oder weniger Salzsäure zusetzt.

a) Wir nahmen zuerst sechs nahezu gleiche Antheile Harnsäure, setzten zu jedem 5 CC. verdünnte Natronlauge und verdünnten dann mit verschiedenen Wassermengen; hierauf fügten wir je 10 CC. Salzsäure zu und wuschen mit

175 CC. Wasser aus; es war also die Concentration der Lösung, aus der die gleiche Menge Harnsäure ausgefällt wurde, ungleich.

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge des zugesetzten Wassers in CC.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1	0,0984	25	0,0885	0,0099	10,1
Nr. 2	0,0983	50	0,0867	0,0116	11,8
Nr. 3	0,0979	75	0,0844	0,0135	13,8
Nr. 4	0,0981	100	0,0827	0,0154	15,6
Nr. 5	0,0994	150	0,0830	0,0164	16,5
Nr. 6	0,0979	200	0,0751	0,0228	23,2

Hier sind nun die Verluste nicht gleich grofs, sondern sie wachsen mit den steigenden Wassermengen. Rechnet man, wieviel Verlust auf 100 CC. Gesammtflüssigkeitsmenge kommt, so ergiebt sich :

	Menge der gesammten Flüssigkeit in CC.	Verlust auf 100 CC. Flüssigkeit in Grm.
Nr. 1.	215	0,0046
Nr. 2.	240	0,0048
Nr. 3.	265	0,0051
Nr. 4.	290	0,0053
Nr. 5.	340	0,0048
Nr. 6.	390	0,0058

d. h. der absolute Fehler ist trotz gleicher Harnsäuremenge nicht constant geblieben, sondern er ist proportional der gröfseren Verdünnung der Flüssigkeit gröfser geworden, denn auf gleiche Mengen Flüssigkeit, z. B. auf 100 CC. berechnet, trifft wieder der gleiche Verlust. Auf 100 CC. Flüssigkeit beträgt derselbe im Mittel 5,1 Milligrm. Harnsäure. Daraus geht mit Gewifsheit hervor, dafs der Fehler bei der Harnsäurebestimmung durch Gelöstbleiben eines Theils der Harnsäure entsteht.

b) Es fragt sich weiter, ob der Verlust derselbe ist, wenn man die Menge der Harnsäure und die des verdünnenden Wassers gleich hält, aber die Menge des Waschwassers ändert. Es wurden daher wiederum sechs nahezu gleiche Portionen Harnsäure abgewogen, jede in 10 CC. verdünnter Natronlauge aufgenommen und mit 100 CC. destillirten Wassers verdünnt. Dann wurden 10 CC. Salzsäure zugefügt und die Niederschläge mit wachsenden Mengen Wasser ausgewaschen.

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge des Waschwassers in CC.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1	0,1022	110	0,0914	0,0108	10,6
Nr. 2	0,0977	160	0,0865	0,0112	11,5
Nr. 3	0,0983	210	0,0826	0,0157	15,9
Nr. 4	0,0982	260	0,0816	0,0166	16,9
Nr. 5	0,1000	360	0,0789	0,0211	21,1
Nr. 6	0,0979	460	0,0744	0,0235	22,9

Die Gesammtflüssigkeitsmenge und der entsprechende Fehler in 100 CC. Flüssigkeit betrug danach :

	Menge der gesammten Flüssigkeit in CC.	Verlust auf 100 CC. Flüssigkeit in Grm.
Nr. 1.	230	0,0047
Nr. 2.	280	0,0040
Nr. 3.	330	0,0048
Nr. 4.	380	0,0044
Nr. 5.	480	0,0044
Nr. 6.	580	0,0040

Auch hier zeigt sich, dafs durch die Auflösung von Harnsäure in Wasser die Bestimmung derselben fehlerhaft wird. Die absoluten Fehler werden ebenfalls wie in den Versuchen sub a proportional der Verdünnung (d. h. hier proportional der Menge des Waschwassers) gröfser. Eine

bestimmte Menge Waschwasser löst immer die gleiche Menge Harnsäure auf, und zwar 100 CC. desselben im Mittel 4,4 Milligrm. Harnsäure.

c) Es ist möglich, dafs der Zusatz von verschiedenen Mengen Salzsäure eine Aenderung in den Löslichkeitsverhältnissen der Harnsäure hervorbringt; es mufs daher noch untersucht werden, wieweit diefs von Einflufs auf die Harnsäurebestimmung ist.

Wir haben vier ungefähr gleiche Portionen Harnsäure in je 10 CC. Natronlauge gelöst, die Lösung mit 200 CC. Wasser verdünnt und nun mit verschiedenen Mengen Salzsäure versetzt und den Niederschlag ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirte.

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge der angewandten Salzsäure in CC	Menge des Waschwassers in CC.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1	0,1020	5	65	0,0903	0,0117	11,4
Nr. 2	0,1006	10	90	0,0885	0,0121	12,0
Nr. 3	0,0888	20	150	0,0723	0,0165	18,5
Nr. 4	0,0965	35	225	0,0772	0,0193	20,0

Berechnet man die Verluste auf 100 CC. Flüssigkeit, so ergiebt sich folgendes :

	Menge der gesammten Flüssigkeit in CC.	Verlust auf 100 CC. Flüssigkeit in Grm.
Nr. 1.	280	0,0042
Nr. 2.	310	0,0040
Nr. 3.	380	0,0043
Nr. 4.	470	0,0042

Der absolute Fehler nimmt allmälig zu, weil man, um die gröfseren Mengen der zugesetzten Salzsäure auszuwaschen, entsprechend mehr Wasser nöthig hat; er bleibt aber auf gleiche Mengen Flüssigkeit berechnet trotz der verschiedenen

Menge Salzsäure gleich, und zwar macht er im Mittel auf 100 CC. Flüssigkeit 4,2 Milligrm. aus.

Auf 100 CC. Flüssigkeit, aus der die reine Harnsäure ausgefällt wurde, betrug der mittlere Verlust an Harnsäure 5,1 Milligrm. (Versuche sub a); auf 100 CC. Waschwasser 4,4 Milligrm. (Versuche sub b); und auf 100 CC. Flüssigkeit bei verschiedenen Mengen Salzsäure 4,2 Milligrm. (Versuche sub c). Es ist also der Fehler unter den verschiedensten Verhältnissen gleich und er ist nur von der Menge des Wassers, welches einen Theil der Harnsäure löst, abhängig; er beläuft sich im Mittel aus den drei Reihen in 100 CC. Flüssigkeit auf 4,6 Milligrm. Harnsäure.

Es wird angegeben, dafs 1 Theil reine Harnsäure 14000 bis 15000 Theile kalten Wassers und etwas weniger concentrirter Salzsäure zur Lösung bedürfe. Danach würden 100 CC. Wasser etwa 6,9 Milligrm. Harnsäure auflösen, etwas mehr als der Fehler unserer Bestimmungen auf 100 CC. Flüssigkeit ist.

IV. — Wenden wir nun die bis jetzt bei der Fällung reiner Harnsäure gewonnenen Resultate auf die Bestimmung der Harnsäure im Harn an. Wir haben oben gesehen, dafs unter gleichen Bedingungen angestellte Analysen der Harnsäure in mehreren Portionen desselben Harns wohl sehr gut unter einander stimmen, es klebt ihnen aber ein gleicher Fehler, d. h. die Auflösung von etwas Harnsäure in Wasser an. Da das Wasser immer dieselbe Menge Harnsäure auflöst, so mufs daher der Fehler bei der Bestimmung der Harnsäure im Harn, wie bei obigen Versuchen mit reiner Harnsäure, auf 100 Grm. Harnsäure berechnet um so gröfser werden, je weniger Harnsäure im Harn sich befindet oder je mehr Wasser zum Auswaschen angewendet wurde.

Man könnte nun nach unseren bis jetzt angestellten Beobachtungen bei der Bestimmung der Harnsäure im Harn

mittelst Salzsäure für 100 CC. des ursprünglichen Harns und des Waschwassers 4,6 Milligrm. Harnsäure zurechnen, um das Resultat zu einem genauen zu machen.

Ehe wir diefs aber versuchen, wollen wir vorerst zusehen, ob für den Harn das gleiche gilt wie für eine Lösung von reiner Harnsäure, obwohl diefs von vornherein aufserordentlich wahrscheinlich ist.

Wir versetzten drei Portionen des gleichen Harns zu je 200 CC. mit 10 CC. Salzsäure, filtrirten den Niederschlag nach 48 Stunden ab und wuschen mit 50, 100 und 200 CC. Wasser aus.

	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Menge des angewandten Waschwassers in CC.	Menge der gesammten Flüssigkeit in CC.
Nr. 1.	0,0644	50	260
Nr. 2.	0,0622	100	310
Nr. 3.	0,0582	200	410

Bei 50 CC. Waschwasser mehr tritt ein Verlust von 2,2 Milligrm. an Harnsäure ein, bei 100 CC. mehr von 4,0 Milligrm. und bei 150 CC. mehr von 6,2 Milligrm. Berechnet man diese Zahlen auf 100 CC. Waschflüssigkeit, so erhält man einen Verlust von

Nr. 1.	4,4	Milligrm.
Nr. 2.	4,0	„
Nr. 3.	4,1	„

d. i. im Mittel von 4,2 Milligrm., was in vollster Uebereinstimmung mit den analogen Versuchen mit reiner Harnsäure in III, b ist. Man ist also berechtigt, die bei reiner Harnsäure gefundenen Werthe auf den Harn zu übertragen.

Wenn durch Auflösung eines Theils der Harnsäure ein mit der Flüssigkeitsmenge wachsender Fehler entsteht, so könnte man daran denken, denselben aufzuheben oder wenigstens sehr zu verringern, indem man die Flüssigkeit, aus der

die Harnsäure gefällt werden soll, durch Eindampfen concentrirte. Diefs hat z. B. H. Ranke (über die Ausscheidung der Harnsäure) versucht, der sehr verdünnten Harn auf ein mittleres specifisches Gewicht eindampfte, da er fand, dafs die Resultate bei einem mittleren specifischen Gewicht sehr gut unter einander vergleichbar seien.

Wir haben zuerst wieder bei reiner Harnsäure zugesehen, ob diefs Verfahren von Gewinn ist oder nicht. Wir lösten allmälig abnehmende Mengen Harnsäure in je 10 CC. verdünnter Natronlauge auf, verdünnten die Lösung mit 100 CC. Wasser und dampften dann die sechs Portionen bis auf etwa 20 CC. Flüssigkeit ein, in denen dann verschiedene Mengen Harnsäure enthalten waren. Dann wurden je 5 CC. Salzsäure zugefügt und der nach 48 Stunden entstandene Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis eben kein Chlor im Waschwasser mehr nachzuweisen war.

	Menge der angewandten Harnsäure in Grm.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Verlust in Grm.	Verlust in pC.
Nr. 1.	0,2015	0,1954	0,0061	3,0
Nr. 2.	0,1883	0,1817	0,0066	3,5
Nr. 3.	0,1167	0,1073	0,0084	7,2
Nr. 4.	0,0948	0,0858	0,0090	9,5
Nr. 5.	0,0539	0,0470	0,0069	12,8
Nr. 6.	0,0500	0,0420	0,0080	16,0

Gleich auf den ersten Blick ist ersichtlich, dafs das Eindampfen der Flüssigkeit von keinem wesentlichen Nutzen ist. Der Verlust ist in allen Portionen wiederum nahezu der gleiche, und zwar im Mittel 0,0750 Grm., während er in dem analogen Fall ohne vorheriges Eindampfen der Flüssigkeit sub II. nur wenig mehr (0,0981 Grm.) betrug. Der mittlere procentige Verlust ist in der jetzigen Reihe 8,7 pC., in der früheren 11,6 pC. Das Eindampfen macht den Verlust nur wenig geringer, weil man bei der eingedickten

Flüssigkeit viel mehr Wasser zum Auswaschen nöthig hat und diefs wieder ungefähr gleiche Mengen der Harnsäure auflöst.

Auch beim Harn bringt aus demselben Grunde das Eindampfen keinen Vortheil; der Verlust wird nur um ein Geringes verkleinert. Wir haben zehn Portionen desselben Harns zu diesem Versuche verwendet. Von den ersten sechs Portionen zu je 200 CC. wurden Nr. 1 und 2 sofort mit 10 CC. Salzsäure versetzt, Nr. 3 und 4 wurden auf etwa 50 CC. und Nr. 5 und 6 auf etwa 20 CC. eingedampft; von den vier letzten Portionen zu je 400 CC. wurden Nr. 7 und 8 auf 100 CC. und Nr. 9 und 10 auf 40 CC. eingedickt. Dann fügte man zu jeder der concentrirten Portionen 10 CC. Salzsäure, liefs 48 Stunden stehen und wusch das Gefällte aus, bis das Wasser eben nicht mehr auf Chlor reagirte.

	Menge des Harns in CC.	Menge der gefundenen Harnsäure in Grm.	Menge d. abgedampften Wassers in CC.	Menge des verbrauchten Waschwassers in CC.	Menge d. Gesammtflüssigkeit in CC.	Menge der in 100 CC. Harn gefundenen Harnsäure in Grm.
Nr. 1	200	0,0736	0	53	263	0,0368
Nr. 2	200	0,0732	0	80	290	0,0366
Nr. 3	200	0,0743	150	100	160	0,0371
Nr. 4	200	0,0744	150	96	156	0,0372
Nr. 5	200	0,0818	180	115	145	0.0409
Nr. 6	200	0,0836	180	112	142	0,0418
Nr. 7	400	0,1627	300	175	285	0,0407
Nr. 8	400	0,1857	300	194	305	0,0464
Nr. 9	400	0,2058	360	106	156	0,0512
Nr. 10	400	0,2068	360	88	138	0,0517

Nach dieser Tabelle wird im eingedickten Harn allerdings mehr Niederschlag erhalten, aber die Menge desselben steigt viel mehr, als die Menge der Gesammtflüssigkeit abnimmt; sie stehen nicht in Beziehungen zu einander. Je mehr Wasser von Harn abdampft, desto gröfser fällt die Menge des Niederschlags aus; diese gröfsere Quantität kommt aber nicht auf Rechnung von Harnsäure, wie man sich leicht aus dem

Ansehen der Niederschläge überzeugen kann. Der Harn wird beim Eindicken dunkler, es bilden sich Zersetzungsproducte und beim Versetzen mit Salzsäure fallen aufser der Harnsäure braune Flocken nieder, die um so mehr ins Gewicht gehen, je mehr der Harn eingedampft wird. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag ist dann nicht krystallinisch und röthlich gefärbt, sondern er sieht schmierig aus und ist dunkel. Dampft man 200 CC. Harn auf 50 CC. ein, so ändert sich das Resultat noch kaum, da zum Auswaschen der concentrirten Flüssigkeit entsprechend mehr Wasser gebraucht wird. Es ist daher bei der Bestimmung der Harnsäure im Harn von keinem Gewinn, den Harn einzudicken, ja bei stärkerem Eindampfen geradezu von Nachtheil wegen der sich bildenden Zersetzungsproducte.

V. — Man kann also nach den bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen auf die gebräuchliche Weise mit Salzsäure die Harnsäure im Harn ausfällen, aber man mufs, um den durch Auflösen von Harnsäure in Wasser entstehenden Fehler zu corrigiren, auf 100 CC. der nach der Filtration und dem Auswaschen gemessenen Flüssigkeit im Mittel aus unseren Bestimmungen 4,5 Mgrm. Harnsäure zuaddiren, um die Methode so genau zu machen, als es nur gewünscht werden kann. Diese Quantität ist scheinbar bedeutungslos, aber sie ist es nicht, wenn man bedenkt, wie klein die Harnsäuremengen im Harn sind. Wir haben oben in 200 CC. normalen Menschenharns 0,0734 Grm. bis 0,1016 Grm. Harnsäure gefunden, die Flüssigkeitsmenge war im ersten Falle 276 CC., im letzteren etwa 290 CC. Statt 0,0734 Grm. mufs man also nach Anbringung der Correction 0,0858 Grm. setzen, und statt 0,1016 Grm. 0,1146 Grm., so dafs der Fehler der Bestimmung 14,5 bis 11,4 pC. betrug; der Fehler wird ungleich gröfser, wenn noch weniger Harnsäure im Harn sich befindet. Alle nach der jetzigen Methode ausgeführten Bestim-

mungen der Harnsäure im Harn haben also zum Mindesten einen Fehler von 10 pC., der unter Umständen sogar 20 pC. und mehr ausmacht.

Man könnte glauben, die durch die jetzige Methode erhaltenen Resultate seien zwar nicht absolut richtig, aber doch unter einander vergleichbar und so von Werth. Aber diese Ansicht ist falsch, denn es wird von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, wie gezeigt worden, immer eine gleiche Menge Harnsäure gelöst erhalten und es mufs daher bei einem verschiedenen Gehalt des Harns an Harnsäure der procentige Fehler ganz ungleich ausfallen, um so gröfser, je geringer die Quantität der Harnsäure ist.

Durch die von uns angegebene, aus Versuchen abgeleitete Correction ist es möglich, die so überaus wichtigen Ausscheidungsverhältnisse der Harnsäure aus dem Thierkörper genauer zu verfolgen, als diefs bis jetzt geschehen konnte.

Schliefslich spreche ich dem Herrn Prof. Voit, auf dessen Vorschlag und in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausführte, für seine umsichtige Anleitung und freundlichen Rath meinen besten Dank aus.

Ueber die Umwandlung der Harnsäure im Thierkörper;

von *Demselben.*

Das Verhalten der in den Körper eingeführten Harnsäure läfst über die normalen Entstehungs- und Ausscheidungsverhältnisse derselben manche Rückschlüsse zu, und es ist daher wichtig, mit Sicherheit etwas darüber aussagen zu können.

Es liegen bekanntlich über diesen Gegenstand schon mehrere Untersuchungen vor.

Wöhler und Frerichs (Ann. Chem. Pharm. LXV, 335) haben wohl zuerst Harnsäure in den Körper eingeführt, um über das Verhältnifs der Harnsäure zum Harnstoff Aufklärung zu erhalten und namentlich um zu erfahren, ob die Harnsäure im lebenden Organismus wie durch Bleisuperoxyd in Harnstoff, Oxalsäure und Allantoïn umgewandelt werde. Bei einem Kaninchen wurde von ihnen nach Darreichung von 2,5 Grm. harnsauren Kali's der Harnstoff im Harn in vier Versuchen vermehrt gefunden. Als sie einem Hunde eine Lösung von 1,5 Grm. harnsauren Ammoniaks in die Jugularvene spritzten, zeigten sich im Harn zahlreiche Krystalle von oxalsaurem Kalk. Ein Mensch, der vor dem Schlafengehen 4 Grm. harnsaures Ammoniak eingenommen, entleerte den folgenden Morgen einen Harn mit viel Harnstoff und einem Sediment von oxalsaurem Kalk. Allantoïn konnte in diesen Fällen im Harn nicht nachgewiesen werden; da sie nach Darreichung von Allantoïn ebenfalls vergeblich nach demselben im Harn suchten, so war es ihnen wahrscheinlich, dafs sich dasselbe bei der Umsetzung der Harnsäure wohl bildet, aber darauf noch weiter umgewandelt wird.

C. Neubauer (Ann. Chem. Pharm. XCIX, 206) fand wie die Vorigen bei Kaninchen nach Fütterung mit Harnsäure den Harnstoff im Harn in gröfserer Menge. Allantoïn erhielt er ebenfalls keines, Oxalsäure jedoch war anscheinend nicht mehr vorhanden als unter gewöhnlichen Verhältnissen, daher er annimmt, dafs die Harnsäure im Thierkörper bei weitem zum gröfsten Theil in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt wird. In den Harn der Kaninchen gingen nach Darreichung der Harnsäure geringe Mengen derselben unverändert über. Auch nach Neubauer wird das aus der Harnsäure entstandene Allantoïn weiter zersetzt, wahrscheinlich in Harnstoff und Kohlensäure; er leugnet nicht, dafs unter Umständen statt der Kohlensäure Oxalsäure auftreten kann, sobald der Oxy-

dationsprocefs, z. B. in der Nacht, wie es bei Wöhler und Frerichs der Fall war, verlangsamt ist.

Die Angaben von Gallois (*Expériences sur les urées et les urates*, Compt. rend. 1857, I, Nr. 14) weichen nun von den übereinstimmenden von Wöhler, Frerichs und Neubauer ab, denn er will bei Kaninchen nach Einbringen von harnsaurem Kali keine Vermehrung des Harnstoffs gesehen haben. Weder beim Kaninchen noch beim Hunde fand er dabei Oxalsäure im Harn; auch als er selbst das Salz nahm, blieb das Resultat unbestimmt, denn einmal war danach viel oxalsaurer Kalk im Harn, ein ander Mal aber keiner.

Endlich habe ich noch die Versuche von B. J. Stokris (Beiträge zur Physiologie des *acidum uricum*, Arch. f. d. holländ. Beiträge 1860, II, S. 260) zu erwähnen, die wieder die von Wöhler, Frerichs und Neubauer bestätigen, indem bei ihm selbst nach Genufs von harnsaurem Natron eine Vermehrung des Harnstoffs eintrat; Allantoïn und Oxalsäure fehlten. Als er Allantoïn zu sich nahm, war mehr Harnstoff im Harn.

Die übereinstimmenden Resultate so genauer Forscher wie Wöhler, Frerichs und Neubauer scheinen wohl kaum einen Zweifel darüber zu lassen, dafs die in den Thierkörper eingeführte Harnsäure in Harnstoff umgewandelt wird; es möchte aber doch eine abermalige Bestätigung derselben von einigem Belang sein, da, wie schon gesagt, auf diese Grundlage hin viele Schlüsse aufgebaut werden können.

Entscheidende Versuche über die Aenderung der Harnstoffmenge durch irgend ein Agens sind, wie Bischoff und Voit zuerst betonten, nur dann zu erhalten, wenn man einen Organismus mit einer bestimmten Nahrung in einen Gleichgewichtszustand versetzt hat, bei dem im Harn immer genau so viel Stickstoff ausgeschieden wird, als in der Nahrung aufgenommen worden. Läfst man nun bei der gleichen Nahrung das zu prüfende Agens einwirken, so ist jede Verän-

derung im Harnstoffgehalt alsbald zu erkennen. Herr Prof. Voit schlug mir vor, als er seinen zu anderen Stoffwechselexperimenten dienenden Hund vor einiger Zeit eben in einem solchen Gleichgewichtszustand in Stickstoff hatte, denselben zu Fütterungsversuchen mit reiner Harnsäure zu benutzen. Ich spreche dem Herrn Prof. Voit für die Mitwirkung bei dieser in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit meinen besten Dank aus.

Der betreffende Hund hatte vom 16. Febr. bis 9. März 1863 täglich 1500 Grm. reines Fleisch bekommen, die (bei 3,4 pC.) 51 Grm. Stickstoff enthalten. Vom 20. Febr. an blieb sich die dabei ausgeschiedene Harnstoffmenge nahezu gleich und es befand sich der Körper des Thieres im Gleichgewichtszustand mit dem aufgenommenen Stickstoff. Am 25. Febr. mischte man ihm unter die 1500 Grm. Fleisch 14 Grm. reine Harnsäure (U) und am 26. Febr. 30 Grm. Folgende Tabelle giebt über den Erfolg Aufschlufs :

Datum	zu 1500 Grm. Fleisch gegebene U in Grm.	gesoffenes Wasser in Grm.	Harnmenge in Grm.	Harnstoff in Grm.	Koth	
					frisch	trocken
16. Febr.	—	—	881	85,1	—	—
17. "	—	—	985	101,3	—	—
18. "	—	—	983	104,1	—	—
19. "	—	—	986	105,4	54,4	18,1
20. "	—	—	1020	106,6	—	—
21. "	—	—	1041	107,2	—	—
22. "	—	275	1055	107,6	—	—
23. "	—	—	1099	110,6	—	—
24. "	—	192	1127	106,8	204,2	53,6
25. "	14	122	1136	112,0	—	—
26. "	30	132	1102	116,7	89,3	23,1
27. "	—	—	1061	116,6	75,8	18,4
28. "	—	222	1070	109,9	79,5	20,7
1. März	—	164	1090	109,8	—	—
2. "	—	64	1038	108,5	122,9	28,8
3. "	—	—	1016	106,3	—	—
4. "	—	—	1064	110,4	—	—
5. "	—	140	1049	108,1	—	—
6. "	—	185	1061	105,1	—	—
7. "	—	48	1012	100,4	148,2	49,1
8. "	—	87	1177	115,0	—	—

Man erkennt auf den ersten Blick, dafs die Harnsäureeinfuhr die Harnstoffmenge entschieden vermehrt, und dafs sich diese Vermehrung noch mehrere Tage nachher geltend macht. Betrachten wir das Ergebnifs näher.

Die mittlere tägliche Harnstoffmenge in den Tagen vom 20. bis 24. Febr. beträgt 107,8 Grm. Harnstoff mit 50,3 Grm. Stickstoff. Die Menge trockenen Koths machte in dieser Zeit im Tag (im Mittel aus 9 Tagen) 8,0 Grm. aus, welche (bei 6,5 pC.) 0,5 Grm. Stickstoff enthielten. In der Reihe vom 2. bis 8. März war die Harnstoffmenge im Mittel 107,7 Grm. mit 50,3 Grm. Stickstoff und die trockene Kothmenge im Mittel aus 8 Tagen 12,3 Grm. mit 0,8 Grm. Stickstoff *). Beide Reihen verhalten sich also ganz gleich. Nimmt man aus ihnen das Mittel, so entleerte der Hund ohne Beigabe von Harnsäure im Tag 107,75 Grm. Harnstoff mit 50,3 Grm. Stickstoff und 10,5 Grm. festen Koth mit 0,7 Grm. Stickstoff: also im Harn und Koth zusammen 51,0 Grm. Stickstoff, d. i. zufällig ganz genau die gleiche Menge wie im gefressenen Fleisch. Das Thier befand sich also vollständig im Gleichgewicht des Stickstoffs und war zu Untersuchungen über die Veränderung der Harnstoffausscheidung durch die Harnsäure zu benutzen.

Nach Darreichung von 14 und 30 Grm. reiner Harnsäure am 25. und 26. Febr. zeigte sich im Befinden des Hunds durchaus keine Veränderung, er nahm nicht mehr Wasser zu sich und auch die mittlere Harnmenge blieb sich gleich:

*) Am 7. März hatte der Hund die Blase nicht völlig entleert, daher weniger Harn mit einer geringeren Menge Harnstoff erschien; den folgenden Tag holte er aber das Versäumte wieder ein, so dafs die mittlere Harnstoffmenge 107,7 Grm. beträgt. An allen anderen Tagen war darauf gesehen worden, dafs der Hund die Blase beim Herausführen durch öfteres Harnlassen möglichst entleerte.

nur entleerte er, nachdem er schon am 24. und 26. Febr. einen ziemlich weichen, aber wie immer nach reiner Fleischnahrung zähen schwarzen Koth gehabt, am 27. Febr. Früh einen zum Theil noch weicheren, von graubrauner Farbe. Es zeigte sich bald, dafs diese hellere Färbung von einer Untermischung mit Harnsäure herrührte; die dargereichte Harnsäure bestand aus schönen charakteristischen Krystallen, im Koth aber konnte man mit dem Mikroscop nur zerbrochene Krystalle erkennen. Der Koth gab mit Salpetersäure und Kali behandelt sehr schön die Murexidprobe. Es mufste daher der Harnsäuregehalt dieses Koths, der trocken 18,4 Grm. wog, bestimmt werden. Er wurde zu dem Zwecke nach dem Trocknen mit verdünnter Kalilauge erschöpft und aus der Lösung die Harnsäure mittelst Salzsäure gefällt. Mit der Harnsäure fiel zu gleicher Zeit eine ziemliche Menge grauer Flocken nieder, die sich auf dem Filter mit Weingeist auswaschen liefsen und mit NO_5 die prächtigste Gallenfarbstoffreaction gaben; man kann so auf leichte Weise die Gegenwart von Gallenfarbstoff im Koth nachweisen. Die getrocknete Harnsäure wog 3,7228 Grm.

Es übt also die Harnsäure eine Wirkung auf den Darm aus, indem viel öftere und dünnere Kothentleerungen mit mehr fester Substanz erfolgen, als bei blofser Fleischnahrung, bei der nur alle 4 bis 6 Tage Koth gelassen wird. Dieser Einflufs der Harnsäure erstreckt sich noch auf einige Tage nachher, daher die mittlere tägliche trockene Kothmenge in der Reihe vom 20. bis 24. Febr. etwas kleiner ausfällt, als die in der Reihe vom 2. bis 8. März. Uebrigens konnte nur im Koth vom 27. Febr. Harnsäure entdeckt werden.

Da das Mittel der Harnstoffmenge im Tag 107,8 Grm. beträgt, so findet nach der Tabelle nicht nur an den beiden Tagen, an denen Harnsäure zum Fleisch zugesetzt wurde, sondern auch am nächstfolgenden eine bedeutende Harnstoff-

vermehrung statt; sogar am 28. Febr. und 1. März ist noch eine geringe Ueberschreitung obiger Mittelzahl vorhanden, daher ich diese beiden Tage noch zur Harnsäurereihe zurechne.

Herr Prof. Voit hat denselben Hund früher mit verschiedenen Mengen Harnstoff gefüttert und immer gesehen, dafs binnen 24 Stunden aller Harnstoff aus dem Körper ausgeschieden wird; mit der Harnsäure aber geschieht diefs nicht. Der Harnstoff ist aber auch sehr leicht in Wasser löslich und kann schnell ins Blut übergehen, während die Harnsäure schon schwerer resorbirt werden wird und dann vor der Ausscheidung zum gröfsten Theil weiter umgewandelt werden mufs. Es wird also noch in den folgenden Tagen der Einflufs der Harnsäure sich geltend machen, entweder weil die Harnsäure so langsam vom Darm aus aufgenommen wird, oder weil sie so langsam im Blut in Harnstoff übergeht. Ich möchte mich für letztere Annahme entscheiden, denn ich glaube nicht, dafs der Hund nach der ziemlich flüssigen Entleerung vom 27. Früh noch Harnsäure im Darm gehabt hat.

Die Menge des mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmten Harnstoffs betrug nun in den fünf betreffenden Tagen vom 25. Febr. bis 1. März 564,9 Grm. mit 263,6 Grm. Stickstoff. In den auf die fünf Tage fallenden 76,6 Grm. festen Koths sind 3,7 Grm. reine Harnsäure mit 1,2 Grm. Stickstoff, also 72,9 Grm. gewöhnlicher Koth mit 4,7 Grm. Stickstoff. Unter der Voraussetzung des Erscheinens allen Stickstoffs im Harn und Koth wären ohne Harnsäuredarreichung von 255 Grm. Stickstoff der Nahrung 4,7 Grm. im Koth und dann 250,3 Grm. im Harnstoff gewesen, wir haben aber nach der Harnsäurefütterung 263,6 Grm. Stickstoff im Harn gefunden, d. i. ein Plus von 13,3 Grm., wozu noch die 1,2 Grm. Stickstoff der im Koth befindlichen Harnsäure kommen. Der

bei der Harnsäurefütterung mehr erhaltene Stickstoff beläuft sich demnach auf 14,5 Grm.

Die 44 Grm. der dem Thier gereichten Harnsäure enthalten nun 14,7 Grm. Stickstoff; es wurden aber 14,5 Grm. im Harnstoff wieder gefunden. Es scheint also damit dargethan zu sein, dafs *sämmtliche Harnsäure im Organismus in Harnstoff übergeht;* damit stimmen die Angaben von Wöhler und Frerichs überein, die in diesem Fall kein Allantoïn nachweisen konnten, und die von Neubauer, der auch kein Allantoïn fand und den gröfsten Theil der Harnsäure in Kohlensäure und Harnstoff sich zersetzen liefs.

Ehe wir aber diesen Satz als gewifs hinstellen, sind noch einige Bemerkungen zu machen. Wir haben den Harnstoff durch Titrirung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bestimmt. Man weifs nun, dafs aufser Harnstoff noch andere im Thierkörper vorkommende Stoffe mit dem Quecksilberoxyd Verbindungen eingehen, so vor Allem Allantoïn, Kreatin, Kreatinin, Harnsäure, Kynurensäure. Es mufste also untersucht werden, ob irgend einer dieser Stoffe vielleicht in gröfserer Menge als normal im Harn nach Harnsäuregenufs vorhanden ist; denn sonst hätten wir nur scheinbar mehr Harnstoff gefunden, während der gröfsere Verbrauch von Quecksilberlösung nur in der Ausfällung obiger Stoffe seinen Grund hätte.

Wir haben den Stickstoffgehalt des Harns direct durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt und eben so viel oder nur eine Spur mehr gefunden, als aus dem durch Quecksilberoxyd gefällten Harnstoff sich rechnete. Nach den Untersuchungen von Prof. Voit giebt die Titrirungsmethode mit Quecksilbersalz beim Hunde kein ganz genaues Mafs für den Harnstoff, da noch andere Stoffe damit angezeigt werden, aber glücklicherweise durch zufällige Umstände ein genaues Mafs für den Stickstoff. Die anderen Stoffe, welche mit dem

Quecksilberoxyd Verbindungen eingehen, sind nämlich gerade in der Menge vorhanden und nehmen zufällig so viel Quecksilberoxyd in Anspruch, dafs durch die Titrirung nur ganz unwesentliche und nicht in Betracht kommende Mengen Stickstoff weniger erhalten werden, als durch die directe Stickstoffbestimmung. — Schon dadurch, dafs wir bei Harnsäureeinfuhr direct kein anderes Verhältnifs von Stickstoff im Harn fanden, als ohne dieselbe, war die Gegenwart einer abnormen Menge eines anderen Körpers aufser Harnstoff sehr unwahrscheinlich gemacht. Doch mufsten besondere Versuche den Entscheid geben.

Zuerst mufste ich natürlich meine Aufmerksamkeit auf das Allantoïn richten, da diefs neben dem Harnstoff und der Oxalsäure das Zersetzungsproduct der Harnsäure unter Einwirkung von Bleihyperoxyd ist. Bei dieser Zersetzung bilden sich der Rechnung nach aus 44 Grm. Harnsäure 20,7 Grm. Allantoïn, 18,8 Grm. Oxalsäure und 15,7 Grm. Harnstoff. Ich habe nun 400 CC., also ungefähr den achten Theil des Gesammtharns vom 25., 26. und 27. Februar in Arbeit genommen, in dem unter obiger Voraussetzung etwas mehr als 2 Grm. Allantoïn hätten sein müssen. Der Harn wurde mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt und aus dem Filtrat, welches das Allantoïn enthalten hätte, das überschüssig zugesetzte Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft. Da im Rückstand sehr viel Harnstoff sich befand, so wurde dieser mit kaltem Alkohol ausgezogen und dann der darin unlösliche Rest mit siedendem Alkohol extrahirt. Aus der etwas eingeengten und mehrere Tage sich selbst überlassenen Lösung setzten sich aber keine Krystalle von Allantoïn ab. Dasselbe negative Resultat erhielten, wie angegeben, auch die früheren Forscher.

In 800 CC. desselben Harns wurde dann das Kreatin und Kreatinin, so gut es eben nach den bekannten Methoden

geht, bestimmt, aber auch von ihnen keine die normalen Verhältnisse übersteigenden Zahlen erhalten. Kreatin und Kreatinin bringen nämlich einen Fehler in der Titrirung des Harnstoffs hervor. Nach C. Neubauer (Arch. f. gemeinsch. Arb. 1860, Bd. V, S. 319) bildet sich in einer Kreatin- oder Kreatininlösung nach Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wenn man die Säure mit kohlensaurem Natron von Zeit zu Zeit abstumpft, ein weifser Niederschlag einer Verbindung von Kreatin oder Kreatinin und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Prof. Voit hat gefunden, dafs bei Zusatz der Quecksilberlösung zu einer Kreatin- oder Kreatininlösung zwar keine Fällung entsteht, aber doch eine Verbindung beider sich bildet; denn man darf ziemlich viel der Quecksilberlösung zusetzen, bis in einer Probe mit kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung entsteht. Wegen dieses Verhaltens von Kreatin und Kreatinin braucht man im Harn natürlich mehr von der Liebig'schen Titrirflüssigkeit, als dem Harnstoff allein entspricht; die Stickstoffbestimmung im Harn wird aber dadurch nicht alterirt. Prof. Voit wird sich an einem anderen Ort noch näher hierüber aussprechen.

Es hätten nun noch die Harnsäure oder die Kynurensäure, die ebenfalls durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt werden, nach Harnsäurefütterung im Harn in gröfserer Menge enthalten sein können. Nach den meisten Angaben findet sich im Hundeharn keine Harnsäure, dafür aber nach der Entdeckung von Liebig die Kynurensäure. Eckhard gab an, dafs bei Zusatz von Salzsäure zum Hundeharn nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, der zum gröfsten Theil aus Kynurensäure besteht, aber auch Spuren von Harnsäure enthält. Prof. Voit sah ebenfalls nach Vermischung des Hundeharns mit Salzsäure (auf 100 CC. Harn 5 CC. concentrirte Salzsäure) sehr bald eine Trübung sich einstellen, aus der sich nach 36 oder 48 Stunden eine ziemliche Menge

eines gelben Niederschlags abgesetzt hat. Dieser Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroscop aus gelblich gefärbten Kugeln bestehend; er giebt die Reactionen der Kynurensäure, schliefst aber in der That etwas Harnsäure ein, wenigstens bekommt man bei Anstellung der Murexidprobe die schönste violette Farbe, welche reine Kynurensäure unter denselben Umständen nicht zeigt. Man kann durch Behandlung des Niederschlags mit Salzsäure die Kynurensäure lösen und von der Harnsäure trennen. Ich habe auf diese Weise mehrere Bestimmungen der Kynurensäure und Harnsäure im normalen und im Hundeharn vom 25., 26. und 27. Februar gemacht; die Menge der Kynurensäure blieb sich dabei ganz gleich, und die Menge der Harnsäure nahm bei der Harnsäurefütterung nur um unbedeutende Mengen zu. Es ist aber gewifs, dafs ein wenig Harnsäure unverändert in den Harn überging, denn im Harn vom 25., 26. und 27. Februar zeigte sich nach mehreren Tagen eine geringe Menge eines bräunlichen amorphen Niederschlags, der aus harnsaurem Kalk und harnsaurer Magnesia bestand. Auch Neubauer sah unter den gleichen Umständen mehr Harnsäure im Harn auftreten. Prof. Voit wird später das Nähere über die Ausscheidung der Kynurensäure und ihr Verhältnifs zur Harnsäure berichten.

Nach diesen Controlversuchen kann man wohl mit Bestimmtheit aussprechen, dafs *nahezu alle Harnsäure im Körper in Harnstoff umgewandelt wird.* Es fragt sich nun noch, ob bei dieser Zersetzung in Harnstoff auch Oxalsäure entsteht oder nicht. Wenn man 200 CC. Harn mit Kalkwasser neutralisirt, den Niederschlag in etwas verdünnter Salzsäure löst, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und hernach mit Essigsäure wieder sauer macht, so mufs sich bei Gegenwart von Oxalsäure oxalsaurer Kalk nach einiger Zeit absetzen. Ich habe aber auf diese Weise im gewöhnlichen Hundeharn und in dem nach der Harnsäure-

fütterung nur Spuren von Harnsäurekrystallen und ganz einzelne Krystalle von oxalsaurem Kalk angetroffen; Prof. Voit hat im Hundeharn bis jetzt nur nach Fütterung mit Leim Krystalle von oxalsaurem Kalk gesehen. Es wird also, wenn auch bei der Zersetzung der Harnsäure Oxalsäure sich bilden sollte, diese noch weiter, wahrscheinlich zu Kohlensäure, wie auch schon Neubauer annimmt, oxydirt.

Untersuchungen über die durch trockene Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren;

von *A. Cahours* *).

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der so bemerkenswerthen Arbeiten von Dumas über gepaarte Säuren, d. h. vor etwa fünfzehn Jahren, unternahm ich meinerseits in seinem Laboratorium Untersuchungen über diese Verbindungen, und namentlich über die Citronsäure und die bei trockener Destillation dieser Säure entstehenden Derivate derselben.

Ausgehend von der, durch Gay-Lussac gefundenen, merkwürdigen Spaltung der Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure u. a. zu Oxalsäure und Essigsäure bei Einwirkung von Alkalien, nahm ich mir vor, die Einwirkung des Broms auf die Alkalisalze der Citronsäure und der aus ihr bei der

---

*) Annales de chimie et de physique [3] LXVII, 129. Vgl. Cahours' vorläufige Mittheilungen in diesem Supplementband S. 74 u. 79, und Kekulé's Untersuchungen und Bemerkungen daselbst S. 85 bis 116. *D. R.*

Destillation entstehenden Säuren zu untersuchen. Da das essigsaure Kali durch Brom nicht verändert wird, während die oxalsauren Alkalien durch diese Substanz lebhaft unter Bildung von Brommetall und Entwickelung von Kohlensäure angegriffen werden, hoffte ich mittelst des Broms die Existenz der Essigsäuregruppe in dem Citronsäuremolecul nachweisen zu können. In der Hoffnung also, einiges Licht auf die Constitution dieser Verbindungen zu werfen, liefs ich nacheinander Brom auf wässerige Lösungen von citronsaurem, aconitsaurem, itaconsaurem und citraconsaurem Kali einwirken. Ich beobachtete bei diesen verschiedenen Einwirkungen die Entwickelung einer reichlichen Menge Kohlensäure und die Bildung von bald neutralen, bald sauren Producten, deren Entstehung sich leicht erklärt durch das Ausscheiden einer gewissen Zahl von Kohlenstoff-Aequivalenten in der Form von Kohlensäure und die Substitution von Brom an die Stelle von Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten in den einfacheren Verbindungen, welche aus der Spaltung der Citronsäure oder ihrer bei Destillation derselben entstehenden Derivate resultiren; man kann diefs leicht nach folgenden Gleichungen erklären :

$$\underset{\text{Citronsäure}}{C_{12}H_8O_{14}} + 2\,HO + 14\,Br = 6\,CO_2 + 9\,HBr + \underset{\text{Bromoxaform,}}{C_6HBr_5O_4}$$

(das Bromoform, dessen Bildung bei diesem Vorgang man beobachtet, scheint in Folge einer secundären Einwirkung des Alkali's auf das Bromoxaform zu entstehen) und :

$$\underset{\text{Citraconsäure}}{C_{10}H_6O_8} + 2\,Br = 2\,CO_2 + \underset{\text{Bromotriconsäure.}}{C_8H_6Br_2O_4}$$

Ich hatte diese Untersuchungen seit langen Jahren verlassen, als ich in dem Novemberheft der *Annales de chimie et de physique* von 1861 den Auszug aus einer sehr interessanten Arbeit Kekulé's über die Einwirkung des Broms auf die bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehen-

den Säuren *) las. Kekulé zeigte in dieser Abhandlung, dafs die Maleïnsäure und die Paramaleïnsäure direct 2 Mol. Brom fixiren, unter Bildung von zwei gleich zusammengesetzten Verbindungen, deren eine die (bekanntlich durch Erhitzen eines Gemisches von Wasser, Bernsteinsäure und Brom, letzterer beider Körper im Aequivalentverhältnifs von 1 zu 4, in zugeschmolzenen Röhren auf 140° zu erhaltende) zweifach-gebromte Bernsteinsäure (Bibrombernsteinsäure) ist, während die andere nur damit isomer ist. Er constatirte ferner die Umwandlung der aus der Aepfelsäure entstehenden Pyrosäuren zu gewöhnlicher Bernsteinsäure durch die directe Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff, welche bei Einwirkung von Natriumamalgam vor sich geht. Dieses merkwürdige und ganz unerwartete Resultat, dafs Brom und Wasserstoff direct fixirt werden, brachte mich darauf, das Studium der bei der Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren wieder aufzunehmen und zu untersuchen, ob diese nur um C_2H_2 von den bei Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren differirenden Säuren wirklich die Homologen der anderen seien. In dem Falle, dafs der Versuch diese Vermuthung bestätigte, müfsten die so entstandenen bromhaltigen Säuren bei Behandlung mit Kali oder Silberoxyd eine mit der Weinsäure homologe Säure geben, welche mit der letzteren zu vergleichen eine Untersuchung von hohem Interesse abgeben müfste, denn Jedermann weifs, welche Wichtigkeit die Weinsäure bezüglich der optischen Eigenschaften seit Pasteur's schönen Beobachtungen bietet.

Von dieser Betrachtung geleitet ging ich an die Arbeit und zwar mit um so freierem Geist, als in dem oben erwähnten Aufsatz Kekulé nirgends die Absicht aussprach, seine Ver-

*) Vgl. den Supplementband I, S. 129. *D. R.*

suche auf die bei Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren auszudehnen.

Indem ich noch einmal erkläre, dafs die Priorität der Entdeckung der Verbindungen von Brom mit den durch Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren Kekulé angehört, will ich hier meine Versuche mittheilen, welche die von diesem Chemiker ausgeführten vollkommen bestätigen; dann werde ich diejenigen Resultate meiner Versuche über diese Körper darlegen, welche mit Kekulé's Angaben in mehreren Punkten in Widerspruch stehen.

Bringt man Citraconsäure mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes an Wasser in einen Glaskolben und setzt dann Brom zu, so dafs 2 Aeq. des letzteren Körpers auf 1 Aeq. der organischen Säure kommen, so sieht man beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbade bald die Färbung des Broms schwächer werden und dann, wenn man einen auch schwachen Ueberschufs dieses Körpers sorgfältig vermieden hat, gänzlich verschwinden. Hierbei bildet sich auch nicht die geringste Menge Bromwasserstoffsäure; das Molecul der Citraconsäure hat, wie das Molecul der Maleïnsäure, einfach 2 Aeq. Brom gebunden. Die in dem Kolben enthaltene farblose Flüssigkeit giebt bei dem Verdampfen Krystalle, die in Alkohol und in Aether leichtlöslich sind; bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich deutliche Krystalle, welche an der Luft keine Veränderung erleiden.

Die Itaconsäure und die Citraconsäure geben bei dieser Behandlung mit Brom Producte, welche die gröfste Aehnlichkeit unter einander zeigen. Nach den sogleich mitzutheilenden Analysen kommt auch diesen beiden Producten dieselbe Zusammensetzung zu.

Das durch Verbindung der Itaconsäure mit 2 Aeq. Brom erhaltene Product krystallisirt in kleinen Blättern, welche gewöhnlich zusammengewachsen sind, selten nur in einzelnen

Krystallen. Bei gelindem Erwärmen schmelzen diese Krystalle zu einer farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, welche dann oft bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang flüssig bleibt und nur sehr langsam zu einer harten, aus durchkreuzten Krystallen bestehenden Masse erstarrt. In Wasser, in Alkohol und in Aether löst sich dieses Product leicht, und scheidet sich bei langsamem Verdunsten dieser Lösungen in büschelförmig vereinigten Krystallen ab. Die Analyse desselben ergab Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_6Br_2O_8$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_{10}	60	20,69	20,46	20,53
H_6	6	2,07	2,14	2,17
Br_2	160	55,17	55,14	55,32
O_8	64	22,07	—	—
	290	100,00.		

Das bei Verbindung der Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom resultirende Product bildet kleine, warzenförmig gruppirte Krystalle. Diese schmelzen bei gelindem Erwärmen und zeigen ähnliche Erscheinungen, wie sie eben für die Verbindung der Itaconsäure mit Brom angegeben wurden. Die Krystalle des aus der Citraconsäure sich ableitenden Productes sind löslicher wie die des von der Itaconsäure sich ableitenden; wie die letzteren lösen auch die ersteren sich leicht in Alkohol und in Aether. Aus der Lösung in Aether krystallisirt die aus Citraconsäure und Brom gebildete Verbindung in kleinen abgeplatteten Prismen, welche Neigung zum Zusammenwachsen haben. Auch dieser Verbindung kommt nach den Analysen die Formel $C_{10}H_6Br_2O_8$ zu :

	berechnet		gefunden			
C_{10}	60	20,69	20,36	20,57	—	—
H_6	6	2,07	2,12	2,14	—	—
Br_2	160	55,17	55,26	55,18	55,12	55,28
O_8	64	22,07	—	—	—	—
	290	100,00.				

Diese Resultate, zu welchen ich gekommen war ohne die Untersuchung Kekulé's zu kennen, bestätigen ganz und gar die von diesem Chemiker gefundenen. Die bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren verhalten sich also gegen das Brom in derselben Weise, wie die bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren; dasselbe findet bezüglich der Einwirkung des Wasserstoffs statt, sofern die Itaconsäure und die Citraconsäure, wie diefs Kekulé erkannt hat, direct 2 Mol. Wasserstoff fixiren, um sich zu einer Verbindung umzuwandeln, welche nach diesem Chemiker alle die Eigenschaften der normalen Pyroweinsäure, wie diese durch Destillation des Weinsteins erhalten wird, hat. So fände also bezüglich der Formeln eine vollkommene Homologie zwischen den durch trockene Destillation der Aepfelsäure und der Citronsäure entstehenden Säuren statt. Diese Säuren gäben also durch Fixirung von 2 Aeq. Wasserstoff normale Bernsteinsäure und Pyroweinsäure, während sie sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Brom zu zweifach-gebromter Bernsteinsäure und zweifach-gebromter Pyroweinsäure umwandelten. Aber existirt diese Homologie, die nach den Formeln angenommen werden kann, auch wirklich, was das chemische Verhalten dieser Verbindungen betrifft?

Unterwerfen wir die Benzoësäure, die Toluylsäure und die Cuminsäure, welche auf einander folgende Glieder einer homologen Reihe sind, einer vergleichenden Untersuchung, so sehen wir dieselbe unter dem Einflusse chemischer Agentien zu einer Reihe von Producten sich spalten, die unter einander die gröfste Aehnlichkeit darbieten. Unterwirft man z. B. die genannten Säuren der gleichzeitigen Einwirkung der Hitze und von Alkalien, so spalten sie sich unter Bildung eines rückständig bleibenden kohlensauren Alkalisalzes und eines überdestillirenden Kohlenwasserstoffs, des Benzols, Toluols oder Cumols, welche Kohlenwasserstoffe unter sich

eine eben so vollkommene Homologie zeigen, wie die Säuren, von welchen sie sich ableiten. Die amidhaltigen Derivate der Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure, welche sich von den normalen Säuren nur durch den Gehalt von 1 Aeq. NH_2 an der Stelle von 1 Aeq. H unterscheiden, spalten sich unter Bildung der amidhaltigen Derivate des Benzols, Toluols und Cumols, welche Derivate die als Anilin, Toluidin und Cumidin bekannten Basen sind, die sich als die eben genannten Kohlenwasserstoffe betrachten lassen, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. NH_2 ersetzt ist.

Die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w., welche Säuren sich durch Oxydation einer Reihe homologer Alkohole ableiten und eine der bemerkenswerthesten unter den bekannten homologen Reihen abgeben, liefern bei der Einwirkung des Chlors ein erstes Substitutionsproduct, das als einfach-gechlorte Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w. bekannt ist. Diese Verbindungen, welche unter einander die engsten Analogieen darbieten, spalten sich rasch unter Einwirkung der Alkalien oder von Silberoxyd zu Glycolsäure, Milchsäure u. s. w., während sie durch Ammoniak zu Amidsäuren umgewandelt werden, welche Nichts Anderes sind, als das Glycocoll, das Alanin u. s. w. Diese Verbindungen bilden also eine Reihe von Derivaten, deren Glieder unter einander die Homologie wieder zeigen, welche man zwischen den normalen Säuren selbst findet.

Bei weiterer Verfolgung dieser Betrachtungsweise liefse sich ohne Nutzen noch eine Menge ähnlicher Fälle, wie die eben in Erinnerung gebrachten, anführen, welche uns ganz zu denselben Schlufsfolgerungen führen würden.

Es ist somit wohl deutlich, dafs zwei saure, basische oder neutrale Verbindungen, deren Formeln sich um C_2H_2 unterscheiden, nur dann als zwei Glieder einer und derselben homologen Reihe betrachtet werden dürfen, wenn sie unter denselben Umständen Derivate liefern, die wiederum einer

und derselben homologen Reihe angehören; wenn diefs nicht zutrifft, wäre die Homologie jener Verbindungen nicht als thatsächlich nachgewiesen zu betrachten. Bedingt nicht jede Verschiedenheit in dem chemischen Verhalten bei gleichen Versuchsumständen mehr oder weniger tief gehende Unterschiede in der Constitution von Producten, die man zuerst, vor genauerer Untersuchung, als homologe hätte betrachten können? Gerade diefs geht nun aus der sorgfältigen und vergleichenden Untersuchung der Producte hervor, die bei dem Zusammenkommen von Brom mit den bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren einerseits und den bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren andererseits sich bilden.

Bei der Einwirkung von Brom auf die bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren erhält man nach Kekulé Producte, welche die vollständigste Identität mit der zweifach-gebromten Bernsteinsäure zeigen, und welche sich unter dem Einflusse chemischer Agentien ganz wie die letztgenannte Säure verhalten. Diese merkwürdigen Versuche, welche ein so enges Band zwischen der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure nachwiesen, für welche schon früher erkannt war dafs sie sich nahe stehen, legen dar, dafs für die Maleïnsäure und die Bernsteinsäure ähnliche Beziehungen existiren, wie man sie für ein Aldehyd und den entsprechenden Alkohol beobachtet.

Die bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren verhalten sich, wie oben gezeigt wurde, gegen Brom ganz in derselben Weise wie die bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren; es findet in dem einen und in dem anderen Falle directe Aufnahme des Broms statt unter Bildung von Producten, deren Formeln ganz der Annahme, es finde hier Homologie statt, entsprechen. Wenn nun diese durch Vereinigung von 2 Aeq. Brom mit den von

der Aepfelsäure sich ableitenden Säuren einerseits und den von der Citronsäure sich ableitenden Säuren andererseits entstehenden bromhaltigen Säuren wirklich homolog wären, so wie es die einfach-gebromte Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure sind, so müfsten sie bei der Einwirkung derselben Agentien unter gleichen Umständen wiederum homologe Producte geben.

Kekulé's Versuche lehren uns, dafs die durch Vereinigung von Brom mit den bei trockener Destillation der Aepfelsäure entstehenden Säuren erhaltene Säure $C_8H_4Br_2O_8$ (Bibrombernsteinsäure) bei der Einwirkung von Alkalien ihren Bromgehalt bald zur Hälfte, bald ganz in der Form von Bromwasserstoff ausscheidet, um ganz verschiedenartige Vorgänge stattfinden zu lassen. So bilden sich in dem ersteren Falle Bromwasserstoffsäure und Monobrommaleïnsäure, während in dem letzteren Falle Bromwasserstoffsäure und Monobromäpfelsäure entstehen. Wendet man ferner Silberoxyd an der Stelle des Alkali's an, so bildet sich Weinsäure (Traubensäure) unter Austreten des ganzen Bromgehaltes und Eintreten von $2\,HO_2$. Die folgenden drei Gleichungen verdeutlichen diese Vorgänge :

$$C_8H_4Br_2O_8 = HBr + \underset{\text{Monobrommaleïnsäure}}{C_8H_3BrO_8}$$

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2\,HO = HBr + \underset{\text{Monobromäpfelsäure}}{C_8H_5BrO_{10}}$$

$$C_8H_4Br_2O_8 + 4\,HO = 2\,HBr + \underset{\text{Weinsäure.}}{C_8H_6O_{12}}$$

Nun verhalten sich die durch Vereinigung von Brom mit den bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren zu erhaltenden Verbindungen gegen eine siedende Alkalilösung ganz anders, wie diefs die folgenden Versuche darthun.

Läfst man während einiger Minuten die durch Vereinigung von 2 Aeq. Brom mit Citraconsäure erhaltene Verbin-

dung mit verdünnter Kalilösung, die nur gerade in einer zur Neutralisation jener Verbindung hinreichenden Menge angewendet wird, sieden und setzt dann der Flüssigkeit eine unorganische Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) in schwachem Ueberschufs zu, so scheidet sich eine ölartige Substanz ab, welche bald flüssig bleibt, bald nach einigen Stunden fast vollständig erstarrt. Ob sich das flüssige oder das feste Product bildet, hängt ab von der längeren oder kürzeren Dauer des Siedens und namentlich von der Reinheit der angewendeten bromhaltigen Verbindung; das flüssige Product entsteht nämlich vorzugsweise bei Anwendung einer unreinen, überschüssiges Brom enthaltenden Verbindung, während sich fast nur festes Product in dem Falle bindet, dafs die zu der Operation angewendete Verbindung von Brom und Citraconsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war.

Das flüssige Product, welches mit dem bei Einwirkung des Broms auf citraconsaures Kali entstehenden identisch ist aber sich stets in viel geringerer Menge als in dem letzteren Falle bildet, besitzt die Zusammensetzung der Bibrombuttersäure, $C_8H_6Br_2O_4$, wie die folgenden Analysen zeigen :

	berechnet		gefunden	
C_8	48	19,51	19,63	19,53
H_6	6	2,44	2,37	2,47
Br_2	160	65,04	64,86	
O_4	32	13,01	—	
	246	100,00.		

Dieses Product, welches die Zusammensetzung der Bibrombuttersäure besitzt, hat auch nahezu den Siedepunkt derselben, und da es aufserdem bei der Behandlung seiner Lösung mit Natriumamalgam zu normaler Buttersäure umgewandelt wird, könnte man versucht sein, es als identisch mit der Bibrombuttersäure zu betrachten. Diese Schlufsfolgerung,

welche ich zuerst angenommen hatte, ist aber keineswegs richtig, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Neutralisirt man nämlich die in angegebener Weise erhaltene bromhaltige Säure mit verdünnter Kali- oder Natronlösung und erhält man die Flüssigkeit während einiger Minuten im Sieden, so läfst sich leicht erkennen, dafs eine Zersetzung stattgefunden hat. Ich habe festgestellt, dafs hierbei die Hälfte des Bromgehaltes in Form von Brommetall ausgeschieden wird, während die andere Hälfte in die Zusammensetzung einer Säure eingeht, welche man durch Zusatz einer unorganischen Säure frei machen kann. Es scheidet sich alsdann jene Säure in dem Mafse, als die Flüssigkeit erkaltet, in Form langer Nadeln ab. Da dieses Product in Aether leicht löslich ist, läfst es sich leicht aus der eben besprochenen Flüssigkeit, in welcher es enthalten ist, vollständig abscheiden; man braucht dieselbe nur mit Aether zu schütteln, die ätherische Lösung mittelst einer Pipette abzunehmen, wenn sie sich in einer getrennten Schichte abgesondert hat, und sie verdampfen zu lassen; die neue Säure scheidet sich dann in durchsichtigen Nadeln ab. Bei langsamem Erkalten einer siedend bereiteten wässerigen Lösung krystallisirt sie in dünnen zarten Prismen, etwas an die Krystallisation des Caffeïns erinnernd. Sie schmilzt bei etwa 60°. Stärker erhitzt sublimirt sie und siedet sie regelmäfsig bei 228 bis 230°; doch erleidet sie hierbei eine schwache Zersetzung, denn man bemerkt die Bildung einer kleinen Menge Bromwasserstoffgas und in dem Destillationsgefäfs bleibt ein kaum merklicher Rückstand von Kohle. Die neue Säure bildet mit den Alkalien, den Erden und selbst dem Silberoxyd Salze, die namentlich in der Wärme löslich sind und sich bei dem Erkalten ihrer Lösungen in Krystallen abscheiden. In alkoholischer Lösung wird sie, wenn man diese Lösung heifs erhält und während einiger Zeit einen Strom von Chlor-

wasserstoffgas hindurchleitet, leicht ätherificirt, und Gleiches gilt für ihre Lösung in Holzgeist. Die Analysen ergaben für sie eine der Formel $C_8H_5BrO_4$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden			
C_8	48	29,09		28,79	28,90	
H_5	5	3,03		3,07	3,13	
Br	80	48,48	48,57	48,62	48,50	48,41
O_4	32	19,40		—		
	165	100,00.				

Die Bildung dieser Säure erklärt sich einfach nach der Gleichung :

$$C_8H_6Br_2O_4 = HBr + C_8H_5BrO_4.$$

Es ständen somit die flüssige und die krystallisirbare Säure in einer ganz ähnlichen Beziehung zu einander, wie das Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ und das Bromaldehyden C_4H_3Br. Die Constitution der öligen Säure ist somit von der der Bibrombuttersäure wesentlich verschieden, welche letztere bei der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme und Wasser 2 Aeq. Brom in der Form von Bromwasserstoffsäure abgiebt und 2 Aeq. der Atomgruppe HO_2 aufnimmt um das Product $C_8H_8O_8$ zu geben.

Die krystallisirbare Säure, deren Bildung in dem Vorgehenden besprochen wurde, läfst sich betrachten als das erste Bromsubstitutionsproduct einer Säure, die mit der Acrylsäure und der Angelicasäure homolog ist und sich zwischen diese beiden Säuren stellt. Vielleicht ist es die Crotonsäure, vielleicht eine mit der letzteren isomere Säure *). Jedenfalls können wir jene Säure vorläufig als einfach-gebromte Crotonsäure oder *Bromcrotonsäure* bezeichnen.

---

*) Vgl. S. 107 dieses Bandes. *D. R.*

Das Kalksalz der Bromcrotonsäure bildet Warzen, die aus kleinen Nadeln bestehen. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, namentlich in heifsem. Es ergab 10,92 pC. Ca; nach der Formel $C_8H_4CaBrO_4$ berechnen sich 10,87 pC. Ca.

Das Silbersalz der Bromcrotonsäure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung in kleinen kurzen Nadeln aus. Es ergab 39,81 pC. Ag, während sich nach der Formel $C_8H_4AgBrO_4$ 39,70 pC. Ag berechnen.

Den Aethyläther der Bromcrotonsäure erhält man, indem man 20 bis 30 Minuten lang einen raschen Strom von Chlorwasserstoffgas in eine ihrem Siedepunkt nahe erhaltene concentrirte alkoholische Lösung der Säure leitet, dann Wasser zusetzt, das sich hierbei abscheidende schwere Oel durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit reinem Wasser reinigt, es durch mehrstündiges Zusammenbringen mit Stücken wasserfreien Chlorcalciums entwässert und rectificirt. Im reinen Zustande ist dieser Aether eine farblose, aromatisch riechende, bei 192 bis 193° siedende Flüssigkeit. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C_8H_4(C_4H_5)BrO_4$ entsprechend gefunden :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	37,30	37,19
H_9	9	4,66	4,71
Br	80	41,45	41,34
O_4	32	16,59	—
	193	100,00.	

Brom scheint in der Kälte keine Einwirkung auf die Bromcrotonsäure auszuüben; aber wenn man diese beiden Körper (im Verhältnifs von 2 zu 1 Aeq.) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang im Wasserbad auf 100° zusammen erhitzt, so wird die Färbung des Broms allmälig schwächer und verschwindet zuletzt fast ganz. Bei nachherigem Abbrechen

der Spitzen der Röhren überzeugt man sich, dafs sich nicht die geringste Spur Bromwasserstoff gebildet hat; das Brom hat sich einfach mit der Bromcrotonsäure vereinigt. Die in den Röhren enthaltene Substanz löst sich leicht in Aether und scheidet sich bei langsamem Verdunsten dieser Lösung als eine feste röthlichgelbe, aus in einander verfilzten prismatischen Krystallen bestehende Masse ab. Durch Pressen dieses Rohproductes zwischen Fliefspapier befreit man es von einer kleinen Menge öliger Substanz, und durch ein- bis zweimaliges wiederholtes Behandeln mit Aether erhält man ganz farblose Krystalle. Es sind kleine harte Prismen, die schon bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigen sie sich unter theilweiser Zersetzung, indem sich Bromwasserstoffsäure mit einer kleinen Menge Bromdampf entwickelt. Der Dampf der neuen, aus Bromcrotonsäure und Brom entstandenen Säure reizt die Geruchsorgane, ähnlich wie der der öligen Säure, die sich bei der Einwirkung von Brom auf citraconsaure Alkalien bildet. Die neue Verbindung löst sich leicht in verdünnten Lösungen von Alkalien und bildet krystallisirbare Salze, aber man darf die Lösungen nur im leeren Raum eindampfen, denn bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien und von Wärme findet Zersetzung statt (es tritt 1 Aeq. Brom in der Form von Brommetall aus und es bildet sich eine neue Säure, die ich mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung als Bibromcrotonsäure bezeichnen werde). Für die neue Verbindung ergaben die Analysen eine der Formel $C_8H_5Br_3O_4$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_8	48	14,77	14,88	
H_5	5	1,54	1,67	
Br_3	240	73,84	73,73	73,76
O_4	32	9,85	—	
	325.			

Die Bildung dieser Verbindung unter den beschriebenen Umständen erklärt sich leicht gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_5BrO_4 + Br_2 = C_8H_5Br_3O_4.$$

Ich habe oben erwähnt, dafs diese Verbindung sich bei Einwirkung von Wärme und verdünnter Kali- oder Natronlösung unter Elimination einer gewissen Menge Brom zu Brommetall und einer neuen Säure spaltet. Zur Darstellung der letzteren Säure läfst man jene Verbindung 5 bis 6 Minuten lang mit einem schwachen Ueberschufs einer verdünnten Lösung von Aetzkali kochen, und übersättigt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure. In dem Mafse, wie die Flüssigkeit erkaltet, scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welchen man auf ein Filter bringt und dann zur Beseitigung des Chlorkaliums mit Wasser wascht; man behandelt ihn dann mit Alkohol. Diese alkoholische Lösung giebt bei langsamem Verdunsten lange seidenartige Krystalle, welche eine Länge von mehreren Centimetern erreichen können. Diese Krystalle schmelzen bei gelindem Erwärmen und Destilliren bei höherer Temperatur ohne merkliche Zersetzung. Bei langsamem Erkalten einer gesättigten wässerigen Lösung erhält man lange dünne seideglänzende Nadeln, die in noch höherem Grade, als es für die Bromcrotonsäure der Fall ist, Caffeïnkrystallen ähnlich sehen. Auch der Aether löst diese Säure leicht und giebt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle. Das neue Product, welches ich als zweifach-gebromte Crotonsäure oder *Bibromcrotonsäure* bezeichnen werde, giebt mit den meisten Basen krystallisirbare Salze, die in siedendem Wasser ziemlich löslich sind, doch immerhin weniger als die der Mono-Bromcrotonsäure. Man kann auch die Bibromcrotonsäure in der Art ätherificiren, dafs man einen raschen Strom von Chlorwasserstoffgas durch eine fast siedend erhaltene Lösung der Säure in starken Alkohol leitet.

Die Formel der Bibromcrotonsäure, $C_8H_4Br_2O_4$, wurde durch folgende Analysen festgestellt :

	berechnet		gefunden	
C_8	48	19,67	19,56	19,73
H_4	4	1,64	1,83	1,76
Br_2	160	65,67	65,75	65,62
O_4	32	13,12	—	—
	244	100,00.		

Die Bibromcrotonsäure wird eben so wenig wie die Monobromcrotonsäure durch Brom in der Kälte angegriffen; aber bei dem Erhitzen beider Körper (im Verhältnifs von 1 Aeq. der Säure auf 2 Aeq. Brom) in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 125° sieht man die Färbung des Broms allmälig schwächer werden und zuletzt fast verschwinden. Bei nachherigem Abbrechen der Spitzen der Röhren entweicht nur eine Spur von Bromwasserstoffsäure, was wie für den vorhergehenden Fall beweist, dafs keine Substitution sondern nur eine Vereinigung der zur Einwirkung gebrachten Körper stattgefunden hat. Behandelt man den festen Rückstand in den Röhren mit Aether und überläfst die ätherische Lösung dem freiwilligen Verdunsten, befreit die sich ausscheidende Substanz durch Auspressen zwischen Fliefspapier von einer kleinen Menge eines sie durchtränkenden Oels und reinigt sie noch durch wiederholtes Umkrystallisiren, so erhält man ein nahezu farbloses, in undeutlichen Prismen krystallisirendes, leicht schmelzbares Product, das bei der Destillation in erheblicher Menge unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Bromdampf zersetzt wird. Die in dieser Art entstandene neue Säure löst sich reichlich in Alkohol und in Aether. Wasser löst sie nur in geringer Menge, heifses etwas mehr als kaltes; eine bei der Siedetemperatur gesättigte Lösung läfst bei langsamem Abkühlen Krystalle sich

abscheiden. Die neue Verbindung erwies sich gemäfs der Formel $C_8H_4Br_4O_4$ zusammengesetzt :

	berechnet		gefunden
C_8	48	11,88	11,58
H_4	4	0,99	1,16
Br_4	320	79,21	79,40
O_4	32	7,92	—
	404	100,00.	

Diese Verbindung bildet mit Alkalien lösliche Salze, die man nur in der Art erhalten kann, dafs man ihre Lösung in der Kälte im luftverdünnten Raum concentrirt. Läfst man nämlich diese Lösungen sieden, oder erhält man während einiger Minuten die freie Säure mit verdünnter Kali- oder Natronlösung im Sieden, so geht bald eine Spaltung vor sich; es bilden sich in diesem Falle die Bromverbindung des Alkalimetalls und eine neue bromhaltige Säure, die man durch Zusatz einer Mineralsäure in Freiheit setzen kann. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und in Aether, nur sehr wenig in kaltem Wasser aber in bemerklicher Menge in heifsem, und scheidet sich bei dem Abkühlen dieser Lösung in langen seideartigen Nadeln ab, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den Krystallen der Mono- und der Bibromcrotonsäure zeigen. Die kleine Menge Substanz, über welche ich verfügen konnte, gestattete mir nicht, eine vollständige Analyse derselben auszuführen; aber nach dem Aussehen dieser Substanz, ihrer Bildungsweise und einer Bestimmung ihres Bromgehaltes bleibt wohl kein Zweifel darüber, dafs sie nach der Formel $C_8H_3Br_3O_4$ zusammengesetzt ist. Nach dieser Formel berechnen sich 74,30 pC. Br; der Versuch ergab mir 73,77 pC.

Die normale Säure $C_8H_6O_4$, welche mit der Acrylsäure und der Angelicasäure homolog wäre und welche ich bisher nicht reproduciren konnte, wie denn auch Kekulé vergeblich versucht hat, sie durch Einwirkung von Natriumamalgam

auf Monobromcrotonsäure zu erhalten — wäre somit, ähnlich wie das ölbildende Gas, fähig, zwei Reihen ganz bestimmter Verbindungen entstehen zu lassen. Die eine, die der s. g. Flüssigkeit der holländischen Chemiker und den verschiedenen Derivaten derselben entspricht, entstände dadurch, dafs die Elemente der Bromwasserstoffsäure noch mit den verschiedenen Substitutionsderivaten vereinigt sind; die andere Reihe, welche durch die Ausscheidung dieser Bromwasserstoffsäure entsteht, enthielte diese Substitutionsderivate.

Eben so wie das ölbildende Gas bei der Einwirkung von Chlor eine Reihe von Verbindungen giebt, welche mit dem einfach-gechlorten Chloräthyl und den folgenden Substitutionsderivaten desselben isomer sind, eben so giebt die Crotonsäure bei der Einwirkung von Brom eine Reihe von Verbindungen, die mit der Bi-, Ter-, Quadri- . . . . Buttersäure isomer sind. Aber eben so wie die bei Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas entstehenden Verbindungen nur isomer mit den Substitutionsproducten des Chloräthyls sind, eben so sind auch die verschiedenen Producte der Einwirkung des Broms auf Monobromcrotonsäure nur isomer mit den bromhaltigen Substitutionsderivaten der Buttersäure, wie sich bei der Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen von gleicher Zusammensetzung unter denselben Umständen leicht ergiebt.

Der Parallelismus der beiden Reihen von Verbindungen, welche von dem ölbildenden Gas und von der Crotonsäure ausgehen, läfst sich in folgender Zusammenstellung leicht übersehen.

Oelbildendes Gas C_4H_4		Crotonsäure $C_8H_6O_4$	
$C_4H_4Br_2$	C_4H_3Br	$C_8H_6Br_2O_4$	$C_8H_5BrO_4$
$C_4H_3Br_3$	$C_4H_2Br_2$	$C_8H_5Br_3O_4$	$C_8H_4Br_2O_4$
$C_4H_2Br_4$	C_4HBr_3	$C_8H_4Br_4O_4$	$C_8H_3Br_3O_4$
C_4HBr_5	C_4Br_4	$C_8H_3Br_5O_4$	
C_4Br_6			

Nach Kekulé wird die durch Verbindung der Itaconsäure mit 2 Aeq. Brom entstehende Säure durch Kochen mit wässerigen Alkalien zu einer eigenthümlichen Säure umgewandelt, welche er als *Aconsäure* benannt hat. Diese Säure, deren Entstehungsweise sehr einfach ist, würde sich aus der ersteren durch Ausscheiden des ganzen Bromgehaltes in Form von Bromwasserstoffsäure bilden. Ich habe meinerseits auch die Bildung dieser Substanz wahrgenommen, aber ich sah stets zugleich auch eine geringe Menge Monobromcrotonsäure entstehen, deren Auftreten vielleicht darauf beruhte, dafs die von mir zu den Versuchen angewendeten Producte eine gewisse Menge der Verbindung von Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom enthielten.

Unter gewissen Umständen, welche ich bis jetzt noch nicht vollkommen scharf feststellen konnte, findet man, wenn man einen Ueberschufs von Brom auf Citraconsäure in offenen Kolben einwirken und die Substanzen während mehrerer Tage unter zeitweisem Erhitzen mit einander in Berührung läfst, bis die Färbung des Broms fast ganz verschwunden ist, dafs dann beim Behandeln des Productes mit Wasser die Flüssigkeit sich stark trübt und ein schweres, bald erstarrendes Oel sich ausscheidet. Namentlich wenn ich zu den Versuchen solche Citraconsäure anwendete, die vor langer Zeit dargestellt war, habe ich diese Erscheinung wahrgenommen. Dreimal habe ich sie mit der gröfsten Bestimmtheit beobachtet; einmal namentlich stand die Menge dieses Productes fast im theoretischen Verhältnifs zu der der angewendeten Substanz; diese drei Darstellungen gaben mir etwa 60 Grm. des in Rede stehenden Productes. Letzteres ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Form langer farbloser, harter, leicht zerreiblicher Nadeln aus; bei dem langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt es in grofsen,

ganz durchsichtigen Prismen. Es verhält sich ganz neutral, schmilzt bei 77° und erstarrt bei dem Erkalten zu einer aus durchkreuzten Prismen bestehenden Masse. Durch eine alkalische Lösung wird es in der Hitze leicht angegriffen, unter Bildung von Bromoform, das man, wenn man die Einwirkung in einem Destillationsgefäfse vor sich gehen läfst, leicht aufsammeln kann. Aufserdem wird es durch alkoholische Ammoniakflüssigkeit, von welcher ein Ueberschufs zu vermeiden ist, zu Bibromacetamid umgewandelt. Diese Substanz ist somit die, deren Bildung bei der Einwirkung von Brom auf citronsaure Alkalien vor 12 Jahren von mir angegeben wurde, und welche ich als *Bromoxaform* bezeichnet habe. Aufser der Uebereinstimmung der Eigenschaften wies auch die Analyse die Identität jenes Productes mit dem Bromoxaform nach; die Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel $C_6HBr_5O_4$ gefunden :

	berechnet		gefunden	
C_6	36	7,67	7,71	7,80
H	1	0,21	0,32	0,36
Br_5	400	85,29	85,58	85,38
O_4	32	6,83	—	
	469	100,00.		

Die Bildung dieser Substanz bei Einwirkung von Brom auf die Verbindung von Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom liefse sich leicht nach folgender Gleichung erklären :

$$C_{10}H_6Br_2O_8 + 4\,HO + 12\,Br = 4\,CO_2 + 9\,HBr + C_6HBr_5O_4.$$

Wenn man, statt in offenen Gefäfsen und im Wasserbade bei einer 100° kaum erreichenden Temperatur die Substanzen in zugeschmolzenen und mehrere Tage lang auf etwa 130 bis 140° erhitzten Röhren auf einander einwirken läfst, so erhält man nur unbedeutende Mengen dieses neutralen Productes, während eine in Wasser löslichere bromhaltige Verbindung entsteht, die fähig ist, sich mit Alkalien in der Kälte

zu vereinigen, und die sich bei dem Kochen mit denselben unter Entwickelung eines Dampfes zersetzt, welcher, wie Bromoform riecht.

Wenn man die in dieser Abhandlung dargelegten Thatsachen mit Aufmerksamkeit betrachtet, so kommt man leider zu der Schlufsfolgerung, dafs, wenn auch die bei trockener Destillation der Aepfelsäure und der Citronsäure entstehenden Säuren durch Formeln, die der Annahme von Homologie entsprechen, repräsentirt werden, sie doch eine beträchtliche Verschiedenheit bezüglich ihrer Constitution an den Tag legen, welches Resultat man vielleicht als darauf beruhend betrachten könnte, dafs die ersteren von einer zweibasischen, die letzteren aber von einer dreibasischen Säure aus entstehen. — Wenn man eine mit der Aepfelsäure homologe zweibasische Verbindung $C_{10}H_8O_{10}$ entdeckte — wie man sie etwa von der einfach-gebromten Lipinsäure oder Pyroweinsäure durch eine ähnliche Reaction ableiten könnte, wie die ist, welche die Umwandlung der Monobrombernsteinsäure zu Aepfelsäure gestattet —, so dürfte wahrscheinlich das aus ihr durch Austreten von 2 Aeq. Wasser entstehende Product sich nach Art der Maleïnsäure und der Paramaleïnsäure verhalten. Die bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren bieten somit in Beziehung auf diese uns noch unbekannte Verbindungen nur einen ähnlichen Fall von Isomerie, wie sie das Nelkenöl und die Cuminsäure, die Benzoësäure und der Salicylwasserstoff zeigen.

Bei den einfachsten Verbindungen (den Kohlenwasserstoffen) wie bei den complicirtest zusammengesetzten beobachtet man zahlreiche Isomerien, deren aufmerksame Untersuchung vielleicht zur Erkenntnifs über die Constitution der Materie führt.

Je nachdem man z. B. — um an einem speciellen Falle die Ansicht deutlicher zu entwickeln — Toluylsäure durch die Einwirkung oxydirender Agentien auf Cymol $C_{20}H_{14}$, wo das letztere durch Verbrennung eines Theils seines Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes zu $C_{16}H_8O_4$ umgewandelt wird, oder durch Einwirkung von Alkalihydraten auf Cyanbenzyl, wo die 2 Mol. Kohlenstoff des Cyans an die 14 Mol. Kohlenstoff des Benzyls gelöthet werden um 1 Mol. der Säure $C_{16}H_8O_4$ hervorzubringen, entstehen läfst, erhält man Körper, welche, anscheinend identisch, doch ziemlich tief gehende Verschiedenheiten zeigen, wie uns diefs Cannizzaro's Versuche gelehrt haben. Während nämlich die auf die erstere Weise erhaltene Toluylsäure bei der Destillation ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk ein dem Bittermandelöl bezüglich des chemischen Verhaltens ganz entsprechendes Aldehyd giebt, liefert die durch Einwirkung von Aetzkali auf Cyanbenzyl erhaltene Toluylsäure nur ein zähes Product, welches dem Benzoësäure-Aldehyd in Nichts gleicht. Und Alles giebt Anlafs zu glauben, dafs bei Einwirkung anderer Agentien auf die beiden Arten Toluylsäure sich eben so wesentliche Verschiedenheiten herausstellen. Und doch krystallisiren diese beiden Arten Toluylsäure leicht und ihre Krystalle zeigen grofse Aehnlichkeit; sie haben dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte, so dafs also die mechanische Gruppirung ihrer Atome dieselbe ist; ihre Schmelz- und Siedepunkte sind bis auf 2 oder 3^0 übereinstimmend, so dafs eine erste Untersuchung sie, der Verschiedenartigkeit ihrer Entstehung ungeachtet, als identisch ansehen liefs. Während die erste Art Toluylsäure, welche ich mit *A* bezeichnen will, nach allen ihren Eigenschaften als die wirklich mit der Benzoësäure homologe zu betrachten ist, könnte die zweite, die ich mit *B* bezeichnen will, mit einer

mit der Benzoësäure isomeren Säure, vielleicht der Salylsäure, homolog sein.

Wollte man die durch directe Oxydation des Aethylalkohols und die durch Einwirkung von Alkalien auf Cyanmethyl entstandene Essigsäure einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen, so würde man vielleicht ähnliche Unterschiede finden.

Weifs man nicht auch durch die schönen Untersuchungen Pasteur's, dafs es zwei Arten Amylalkohol giebt, welche nahezu denselben Siedepunkt und dieselbe Dampfdichte haben und bei Einwirkung chemischer Agentien anscheinend identische Producte liefern, und die doch bezüglich des Molecularzustandes wesentlich verschieden sind, sofern die eine wie auch ihre verschiedenen Derivate eine ganz bestimmte Einwirkung auf das polarisirte Licht ausübt, während der anderen dieses Vermögen in keiner Weise zukommt.

Alles nun läfst mich glauben, dafs zwischen der Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure und den wahren Homologen der in ähnlicher Weise entstehenden Maleïnsäure und Paramaleïnsäure Unterschiede derselben Ordnung existiren, und ich möchte für mein Theil recht wünschen, dafs Kekulé, welchem die Wissenschaft so neue und interessante Beobachtungen über diese Substanzen verdankt, es feststelle, ob wirklich eine vollständige Identität zwischen der durch Destillation des Weinsteins dargestellten und der durch directe Vereinigung von Wasserstoff mit Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mittelst Natriumamalgam erhaltenen Pyroweinsäure besteht. Denn wie sollte man es begreifen, dafs diese drei Säuren bei directer Vereinigung mit 2 Mol. Wasserstoff ganz identische Verbindungen geben, während sie bei directer Vereinigung mit 2 Mol. Brom nur isomere Verbindungen entstehen lassen?

Kekulé versucht, die Verschiedenheiten, welche die drei aus dem directen Zutreten von 2 Mol. Brom zu den bei trockener Destillation der Citronsäure entstehenden Säuren resultirenden Säuren zeigen, durch die Annahme zu erklären, dafs in der Pyroweinsäure drei abgesonderte Paare von Wasserstoffmoleculen existiren, von welchen das eine oder das andere durch 2 Mol. Brom ersetzt werden könne, so dafs auf diese Art die Bildung von drei isomeren Säuren möglich sei; während aus der Bernsteinsäure, welche nur zwei solcher Paare von Wasserstoffmoleculen enthalte, auch nur zwei solche isomere bromhaltige Säuren abzuleiten seien. So sinnreich diese Erklärung auch ist, so ist sie doch nur eine Speculation, welche, damit sie angenommen werde, durch positive Versuche unterstützt sein müfste. Bei weiterer Verfolgung dieser Betrachtungsweise käme man zu der Annahme, dafs für jede Erhebung um Eine Stufe in der Bernsteinsäure-Reihe man Ein isomeres Glied mehr finden müsse. So müfste die Adipinsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, welche abgesehen von dem typischen Wasserstoff noch vier Paare von Wasserstoffmoleculen enthält, bei der Einwirkung des Broms vier isomere Säuren entstehen lassen, und die Korksäure $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{12}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ sechs.

Ich glaube, dafs es von grofsem Interesse wäre, Brom auf die aus den Säuren, die bei Destillation der Citronsäure entstehen, dargestellte Pyroweinsäure einwirken zu lassen und zu untersuchen, ob sich hier Ein Product bildet oder aber ob man wieder die drei verschiedenen Modificationen bromhaltiger Säure erhält, was dann der Fall sein wird, wenn die Pyroweinsäure, je nachdem sie aus der einen oder der anderen jener Säuren dargestellt ist, noch etwas an diesen Ursprung Erinnerndes in sich hat.

Ueber die Producte der Respiration des Hundes bei Fleischnahrung und über die Gleichung der Einnahmen und Ausgaben des Körpers dabei;

von Dr. *Max Pettenkofer* und Dr. *Carl Voit.*

Wir haben unsere gemeinschaftlichen Versuche mit dem Respirationsapparate seit Februar dieses Jahres wieder aufgenommen. Das Object der Versuche ist derselbe Hund, der auch zu den früheren Versuchen gedient hatte. Wir untersuchten zunächst die Wirkung von täglichen 1500 Grm. Fleisch auf denselben. Seit mehr als 3 Monaten hatte sich das Thier an der Kette im Freien aufgehalten und war mit gewöhnlichem gemischtem Hundefressen (mit Küchenabfällen aus Fleisch, Knochen, Fett, Brod, Kartoffeln, Suppen, Wasser u. s. w. bestehend) ernährt worden. Es sah wohlgenährt aus und war sehr munter. Für uns war es von Interesse, ehe wir die regelmäfsigen Fütterungsversuche mit 1500 Grm. Fleisch begannen, auch die Ausgaben des Thieres an die Luft und die Einnahmen von Sauerstoff aus ihr bei gemischter Kost kennen zu lernen. Darauf wurde das Thier 25 Tage lang täglich mit 1500 Grm. Fleisch gefüttert, welches nach Voit's Methode von Fett, Sehnen und Bindegewebe befreit war. Von diesen 25 Tagen brachte der Hund 5 Tage im Respirationsapparate zu und zwar den 1., 5., 9., 13. und 18. Tag. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche und am Schlusse das Mittel der Versuche 4, 5 und 6. Alle Gewichtsangaben sind in Grammen zu verstehen.

Nr.	Datum.	Nahrung.	Körpergewicht: vor dem Versuche.	Körpergewicht: nach dem Versuche.	Ausgeschiedene Menge: Harn.	Koth.	Kohlensäure.	Wasser.	Grubengas.	Wasserstoff.	Aus der Luft aufgenommener Sauerstoff.	Auf 100 O aus der Luft in der CO_2 enthalten.	Bemerkung.
1.	11. Feb. 1863	1385 gemischtes Hundefutter	34330	33968	978	87,9	554,4	558,9	2,1	—	429,8	93,9	
2.	16. "	1500 Fleisch	33890	33718	881	90,4	595,6	621,2	2,6	—	513,8	84,7	1. Tag der Fleischdiät.
3.	20. "	1500 "	33870	33413	1020	—	554,8	397,0	2,0	—	516,8	78,0	5. Tag.
4.	23. "	1500 "	33590	33557	1099	—	545,5	369,5	0,8	3,4	485,2	81,7	9. Tag.
5.	27. "	1500 "	33140	33171	1061	—	539,4	343,4	2,6	0,7	478,1	82,2	13. Tag.
6.	4. März 1863	1500 "	33250	33272	1064	—	529,8	351,4	1,3	—	468,5	82,2	18. Tag.
		1500 "			1075	40,7	538,2	354,8	1,6	1,4	477,2	82,0	Mittel der letzten drei Versuche.

Der Versuch bei gemischtem gewöhnlichem Hundefressen läfst den Einflufs des hohen Wassergehaltes dieser Nahrung auf die Transpiration erkennen, der sich auch noch am 1. Tage der Fleischdiät kund giebt. Das Verhältnifs des in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffes zu dem aus der Luft aufgenommenen ist bei gemischtem Fressen bedeutend höher, als in den nachfolgenden Versuchen bei reiner Fleischdiät, ein Verhältnifs, was ohne Zweifel von den im gemischten Fressen enthaltenen Kohlehydraten herrührt.

Erst nach dem dritten Versuche zeigte sich das Thier völlig im Gleichgewichte zwischen der Aufnahme von Stickstoff im gefütterten Fleische und der Abgabe von Stickstoff in Harn und Koth, und blieb in dieser Hinsicht sich gleich bis zum Schlusse der Versuchsreihe mit reinem Fleische. Diefs veranlafst uns, der nun folgenden Discussion über die Verwendung der Nahrung die Versuche 4, 5 und 6 zu Grunde zu legen.

Um eine Gleichung über sämmtliche Endglieder des Stoffwechsels aufstellen zu können, mufs man neben den Ausgaben an die Luft auch noch die Bestandtheile des ausgeschiedenen Harns und Kothes in Rechnung ziehen, worüber wir genaue tägliche Bestimmungen gemacht haben, gerade so wie bei Voit und Bischoff's früheren Untersuchungen.

In zehn aufeinander folgenden Tagen wurden bei 1500 Grm. Fleisch folgende Harnstoffmengen ausgeschieden.

107,57 Grm.
110,65 „
106,78 „
108,55 „
106,31 „
110,58 „
108,12 „
105,12 „
100,41 „
115,02 „

1078,91 = 107,9 Grm. als Mittelwerth eines Tages.

Voit hat bei einer anderen Gelegenheit bewiesen, dafs die Liebig'sche Methode, den Harnstoff im Harne zu titriren, den Stickstoffgehalt des Harns richtig angiebt, trotzdem, dafs der Harn neben Harnstoff auch noch geringe Mengen Kreatin und Kreatinin, Harnsäure und Kynurensäure enthält; es scheint, dafs das Stickstoffäquivalent dieser Körper gegenüber der Quecksilberoxydlösung sich eben so verhält, wie das Stickstoffäquivalent des Harnstoffs.

Der mittlere Gehalt des Harns an Salzen wurde zu 16,3 Grm. im Tage gefunden. Der feste Rückstand, den der Harn überhaupt liefs, betrug im Mittel dieser Versuche 152,2 Grm. auf einen Tag. Um was dieses Gewicht gröfser ist, als die Summe von Harnstoff und Salzen (107,9 + 16,3 = 124,2), um das müssen noch andere feste Substanzen im Harn gewesen sein. Dieser Ueberschufs beträgt 28 Grm. auf einen Tag. Um die elementare Zusammensetzung dieses Restes der festen Bestandtheile im Harn kennen zu lernen, wurden mehrere Proben davon der Elementaranalyse unterworfen und vom Resultate derselben die Elemente der bekannten Harnstoffmenge in Abzug gebracht *). Hieraus ergab sich, dafs die 28 Grm. organischer Rest im Harn

9,6 Grm. Kohlenstoff
2,5 „ Wasserstoff und
15,9 „ Sauerstoff

enthalten.

Die Analyse zeigt, dafs der mit Quarzpulver eingetrocknete Harn jedenfalls noch merkliche Mengen Wasser zurückhält, was aber für die vorliegende Rechnung gleichgültig ist, da die Bestimmung des festen Rückstandes im Harn auf die gleiche Weise und mit derselben Harnmenge gemacht wurde, welche zur Verbrennung diente.

---

*) Wenn man Harn mit Quarzpulver eintrocknet, läfst er sich sehr gut der Elementaranalyse unterwerfen.

Ebenso wie der Harn mufste auch der auf einen Tag treffende Koth und seine elementare Zusammensetzung ermittelt werden.

Während neunzehn Tagen entleerte der Hund siebenmal Koth und zwar

54,4	Grm.	im	feuchten	=	18,1	Grm.	im	trockenen	Zustande
204,2	„	„	„	=	53,6	„	„	„	„
89,3	„	„	„	=	23,1	„	„	„	„
75,8	„	„	„	=	18,4	„	„	„	„
79,5	„	„	„	=	20,7	„	„	„	„
122,9	„	„	„	=	28,8	„	„	„	„
148,2	„	„	„	=	49,1	„	„	„	„

Es treffen somit auf einen Tag, d. i. auf 1500 Grm. Fleisch 40,7 Grm. feuchter und 11,2 Grm. trockener Koth

Nach der Elementaranalyse enthalten diese 11,2 Grm. Koth.

4,9	Grm.	Kohlenstoff
0,7	„	Wasserstoff
0,7	„	Stickstoff
1,5	„	Sauerstoff
3,4	„	Salze.

Nimmt man zu diesen Zahlen für Harn und Koth noch das Mittel der gasförmigen Einnahmen und Ausgaben des Thieres in den Respirationsversuchen 4, 5 und 6, so hat man alle Factoren, um einen Vergleich zwischen den Elementen der als Nahrung dienenden 1500 Grm. Fleisch nebst dem aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff einerseits und den Elementen sämmtlicher Ausscheidungen des Körpers andererseits anzustellen und eine Bilanz zu ziehen, in welcher jede einzelne Gröfse durch Versuch ermittelt ist. Alle bisher aufgestellten Stoffwechselsgleichungen litten an dem erheblichen Gebrechen, dafs sie für einzelne Factoren theils in der Einnahme, theils in der Ausgabe anstatt wirklich bestimmter 24stündiger Werthe hypothetische Zahlen annahmen

und damit der willkürlichen Interpretation ein ziemlich offenes Feld noch liefsen.

Die Gleichung, welche wir nun für den Stoffwechsel in 24 Stunden aufstellen werden, ruht auf sämmtlichen wirklich in dieser Zeit bestimmten Werthen und ist wohl die erste, welche ohne jede Zuhülfenahme von Hypothesen je aufgestellt worden ist.

Wir haben in 1500 Grm. Fleisch *) = Einnahme :

187,8 Grm.	Kohlenstoff;		
152,45 „	Wasserstoff;	davon 25,95	in der Trockensubstanz des Fleisches
		und 126,5	im Wasser des Fleisches;
51,0 „	Stickstoff;		
1089,25 „	Sauerstoff;	davon 77,25	in der Trockensubstanz des Fleisches
		und 1012,0	im Wasser des Fleisches;
19,5 „	Salze		
1500 Grm.			

Zur Einnahme gehört auch noch die Menge Sauerstoff, welche das Thier aus der Luft, in der es lebte, aufgenommen hat. Hierfür ergiebt das Mittel der drei letzten Respirationsversuche 477,2 Grm. Diese sind zu der im Fleische enthaltenen Sauerstoffmenge zu addiren, und es ergiebt sich dadurch die Gesammteinnahme an Sauerstoff zu 1566,45 Grm.

Der aus der Luft aufgenommene Sauerstoff könnte auch unbekannt gelassen werden, denn er mufste sich unter der Voraussetzung, dafs die eingenommenen 1500 Grm. Fleisch binnen 24 Stunden wirklich umgesetzt werden, und dafs nicht mehr Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird, als in sämmtlichen Ausscheidungsstoffen enthalten ist, aus einer Vergleichung des Sauerstoffgehaltes der Nahrung und des Sauer-

*) Siehe Bischoff und Voit, Gesetze der Ernährung des Fleischfressers, S. 304.

stoffgehaltes sämmtlicher Ausgaben ergeben; denn der in letzteren erhaltene Ueberschufs könnte als aus der Luft stammend angesehen werden. Wenn aber die auf anderem Wege gefundene Sauerstoffaufnahme mit diesem durch Rechnung sich ergebenden Ueberschufs stimmt, dann hat man eine Sicherheit mehr, dafs die aufgestellte Gleichung ein Ausdruck der wirklichen und wahren Verhältnisse sei.

Gehen wir nun zu den Ausgaben über, so finden sich :

Kohlenstoff: 21,6 Grm. im Harnstoffe,
9,6 „ in sonstigen Harnbestandtheilen,
4,9 „ im Kothe,
146,7 „ in der Kohlensäure der Perspiration,
1,2 „ im Grubengase der Perspiration

184,0 Grm.

Wasserstoff: 7,2 Grm. im Harnstoffe,
2,5 „ in sonstigen Harnbestandtheilen,
102,5 „ im Wasser des Harns,
0,7 „ im trockenen Kothe,
3,2 „ im Wasser des Kothes,
39,4 „ im Wasser der Perspiration,
0,4 „ im Grubengase der Perspiration,
1,4 „ im Wasserstoffe der Perspiration

157,3 Grm.

Stickstoff: 50,4 Grm. im Harne (Harnstoffe),
0,7 „ im Kothe

51,1 Grm.

Sauerstoff: 28,8 Grm. im Harnstoffe,
15,9 „ in sonstigen Harnbestandtheilen,
820,3 „ im Wasser des Harns,
1,5 „ im trockenen Kothe,
26,3 „ im Wasser des Kothes,
391,5 „ in der Kohlensäure der Perspiration,
315,4 „ im Wasser der Perspiration

1599,7 Grm.

Salze : 16,3 Grm. im Harne,
3,4 „ im Kothe

19,7 Grm.

Stellt man nun Einnahmen und Ausgaben gegenüber, so ergiebt sich folgende Bilanz :

	Einnahme		Ausgabe
Kohlenstoff	187,8		184,0
Wasserstoff	152,5		157,3
Stickstoff	51,0		51,1
Sauerstoff	1566,4		1599,7
Salze	19,5		19,7
Summe	1977,2		2011,8
Differenz		34,6.	

Diese Bilanz überrascht bereits in dem Zustande, wie sie sich ohne jede weitere Untersuchung und Berichtigung ergiebt, durch den Grad ihrer Uebereinstimmung. Bei einem Gesammtgewichte der Einnahme und Ausgabe von 3989 Grm. nur eine Differenz von nicht ganz 35 Grm., d. i. von nicht ganz einem Procente. Bei näherer Betrachtung wird aber die Uebereinstimmung noch gröfser.

Die gröfsten Differenzen zeigt der Wasserstoff und Sauerstoff. Man gewahrt auf den ersten Blick, dafs die Zunahme von Wasserstoff und Sauerstoff in der Ausgabe für beide Elemente nahezu in dem nämlichen Verhältnisse erfolgt ist, in welchem sie im Wasser enthalten sind. Das nöthigt zur Annahme, dafs der Körper des Thieres etwas an seinem ursprünglichen Wassergehalte verloren hat. Man hat 4,8 Wasserstoff und 33,4 Sauerstoff mehr in Ausgabe als in Einnahme. 4,8 Wasserstoff erfordern zur Bildung von Wasser 38,4 Sauerstoff. Hiernach hätte das Thier etwa 43 Grm. Wasser von seinem Körper verloren. Die Gewichtsverhältnisse des Körpers während der drei letzten Respirationsversuche müssen ausweisen, ob die Annahme einer geringen Wasserabgabe zulässig ist oder nicht.

Aus der zu Anfang stehenden Tabelle ist ersichtlich, dafs das Körpergewicht in den drei Versuchen vom 23. Februar bis 4. März vor und nach dem Versuche wesentlich gleich ist, es beträgt im Mittel um 6 Grm. mehr nach als vor dem Versuche. Nun hat aber der Hund bei diesen drei Respirationsversuchen keinen Koth entleert, er wurde also sammt der Kothmenge, welche als täglicher Durchschnitt im Betrage von 40,7 in die Rechnung eingestellt ist, gewogen. Zieht man die für einen Tag treffende Kothmenge ab, so ergiebt sich das Endgewicht geringer als das Anfangsgewicht, annähernd um 34 Grm. Wollte man die Rechnung ganz genau machen, so müfste man auch für die Anfangsgewichte Correctionen wegen der Kothentleerung vornehmen, und unsere Bilanz würde dann vielleicht noch etwas besser stimmen; doch wir wollen es wegen Unbedeutendheit der Differenz nicht weiter ausführen und weil sich die Rechnung auch dadurch noch compliciren würde, dafs das Thier an Tagen zwischen den Respirationsversuchen manchmal zu seinen 1500 Grm. Fleisch auch wieder etwas Wasser soff. Aus den Anfangs- und Endgewichten der drei Respirationsversuche geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, dafs eine Gewichtsabnahme sich ergeben hätte, wenn die Entleerung des treffenden Kothes erfolgt wäre. — Ferner wollen wir noch bemerken, dafs die Genauigkeit bei der Wägung des Thieres nur bis auf 5 Grm. verbürgt werden kann, mithin, abgesehen von sonstigen Fehlerquellen, eine vollständige Uebereinstimmung der Bilanz nur etwas Zufälliges sein könnte.

Es bietet ein ganz besonderes Interesse, zu sehen, wie die Rechnung für die Menge Sauerstoff, welche aus der Luft zu 1500 Grm. Fleisch in den Stoffwechsel eingetreten ist, stimmt, wenn man dieselbe als nicht durch den Respirationsversuch ermittelt betrachtet. In diesem Falle würde man nur den Sauerstoffgehalt des Fleisches mit 1089,2 kennen.

Da in der Ausgabe zum Wasser des Fleisches noch ein geringer Wasserverlust des Körpers (etwa 36 Grm. Wasser, welche 32 Grm. Sauerstoff enthalten) hinzukommt, so ist der Sauerstoff dieses Wassers in Einnahme zu stellen, und hiernach würde sich der Sauerstoffgehalt der ganzen Einnahme ohne den Sauerstoff der Luft auf 1121,2 Grm. stellen.

Diese Menge vom Sauerstoff der Gesammtausgabe (1599,7) abgezogen, müfste als Differenz (478,5) den aus der Luft hinzugekommenen Sauerstoff ergeben. Die Respirationsversuche ergeben das Mittel des Sauerstoffs aus der Luft zu 477. Diese Uebereinstimmung betrachten wir neben den Controlversuchen als einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der Methode, den während eines Respirationsversuches in den Kreislauf eintretenden Sauerstoff zu bestimmen.

Nach dieser Bilanz hat das Thier seinen ganzen Stoffwechsel binnen 24 Stunden lediglich mit dem gefütterten Fleische bestritten und mit Ausnahme einer sehr kleinen Menge Wasser keine Bestandtheile seines Körpers dazu verbraucht. Hiermit wollen wir nicht gesagt haben, dafs das gefütterte Fleisch ohne Weiteres dem Stoffwechsel in der Art verfalle, dafs die Ausgaben des Tages von den nämlichen 1500 Grm. Fleisch stammen, welche an diesem Tage genossen worden sind, wir halten im Gegentheile die Annahme für natürlicher, dafs die Nahrung zuvor zum Ersatze verbrauchter fester und flüssiger Organtheile diene, ehe sie in der Ausgabe des Körpers erscheint; aber jedenfalls mufs man annehmen, dafs sich mit Fleischnahrung allein ein Körperzustand herstellen und erhalten läfst, bei welchem die Summe der Elemente aller verbrauchten festen und flüssigen Theile des Körpers gleich der Summe der Elemente der Nahrung (hier Fleisch und Sauerstoff) ist, so dafs täglich in allen Theilen des Körpers genau ein Aequivalent der Nahrung dem Stoffwechsel verfällt, und mithin kann man auch jedenfalls

sagen, dafs beim Gleichgewichtszustande des Körpers die täglich genossene Nahrung auch täglich umgesetzt wird.

Wir halten dieses Ergebnifs für etwas sehr Wichtiges. Bisher konnte man immer sagen, es sei nur eine Hypothese und keine Thatsache, dafs die verschiedenen Endglieder der Ausgabe ein Aequivalent der genossenen Nahrung seien; es wäre ja möglich gewesen, dafs auch andere Bestandtheile des Körpers, welche eine mit der Nahrung ganz verschiedene Zusammensetzung haben, an der Bildung der Endglieder in *beliebigen* Verhältnissen sich betheiligten. Woher sollte man denn z. B. wissen, ob die ausgeschiedene Kohlensäure von verbranntem Fette oder von verbranntem Eiweifse (Fleisch) herrührte? oder wer konnte sagen, dafs nur ein Aequivalent des gefütterten Fleisches, wie Bischoff und Voit nur auf die Stickstoffausscheidung gestützt sich ausdrückten, und nicht andere Körperbestandtheile umgesetzt würden? Jetzt aber steht die Sache anders — jetzt ersehen wir aus der vollständigen Gleichung der Einnahmen und Ausgaben, ob aufser den Bestandtheilen der Nahrung auch noch andere Stoffe in die Umsetzung hineingezogen worden sind; auf gleiche Weise würde sich auch zeigen, was von der Nahrung zurückgeblieben ist oder was der Körper abgegeben hat. Erst jetzt lassen sich die Processe des Wachsthums, der Mästung und Abmagerung genauer studiren, erst jetzt gewinnen Ernährungsversuche ihre volle wissenschaftliche und practische Bedeutung.

Es giebt einen Weg, unsere Annahme, dafs der Hund seine ganze Respiration und Perspiration lediglich mit dem gefütterten Fleische und nicht etwa theilweise auch mit Fett seines Körpers bestritten habe, einer genauen Prüfung auch noch von anderer Seite her zu unterwerfen.

Es steht fest, dafs das Thier, nachdem es sich mit der gegebenen Nahrung ins Gleichgewicht gesetzt hat, den ganzen

Stickstoffgehalt derselben binnen 24 Stunden in Harn und Koth ausscheidet, und zwar den gröfsten Theil (bis zu 98 pC.) in der Form von Harnstoff. Von den Bestandtheilen des Fleisches trennen sich somit die Elemente des Harnstoffes ab; ein kleiner Theil wird zur Bildung anderer Harnbestandtheile und des Kothes verwendet, der Rest wird vollständig oxydirt oder, wie man gewöhnlich sagt: verbrannt.

Denkt man sich nun diesen Rest vollständig verbrennend, so ist klar, dafs entsprechend der constanten Zusammensetzung des Fleisches und des Harnstoffes eine constante Menge Sauerstoff zur Verbrennung nothwendig sein wird und dafs der in den Verbrennungsproducten (Wasser und Kohlensäure) enthaltene Sauerstoff zu dem aus der Luft bei der Verbrennung eintretenden gleichfalls in einem constanten Verhältnisse stehen mufs. Da wir keine Mittel besitzen, zu unterscheiden, wie viel von dem ausgeschiedenen Wasser durch Verbrennung gebildet worden ist und wie viel schon fertig vorhanden war, so bleibt für eine solche Betrachtung nur die Kohlensäure übrig, von der wir annehmen können, dafs sie wenigstens bei Fleischnahrung nur in Folge von Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff auftritt. Wenn die ganze Respiration also wirklich nur mit Fleisch, von dem sich Harnstoff abgetrennt hat, gedeckt wird, so mufs der in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltene Sauerstoff zu der aus der Luft aufgenommenen Gesammtmenge Sauerstoff das nämliche Verhältnifs zeigen, welches der organische verbrennliche Rest des Fleisches nach der Abtrennung der Elemente des Harnstoffes erfordert.

100 Fleisch (mit 75,9 Wasser, 12,52 Kohlenstoff, 1,73 Wasserstoff. 5,15 Sauerstoff, 3,40 Stickstoff und 1,30 Salzen) geben 7,285 Harnstoff (mit 1,457 Kohlenstoff, 0,485 Wasserstoff, 3,400 Stickstoff, 1,934 Sauerstoff).

100 Fleisch lassen hiermit nach Abtrennung des Harnstoffes eine Verbindung zur Verbrennung über, welche

11,063 Kohlenstoff,
1,245 Wasserstoff und
3,207 Sauerstoff enthält.

Zur vollständigen Verbrennung dieser Gruppe von Elementen sind zu dem bereits enthaltenen Sauerstoff noch 36,25 nothwendig, und man wird dann 50,56 Kohlensäure und 11,21 Wasser haben. Die 50,56 Kohlensäure enthalten 29,5 Sauerstoff. — Die Gesammtmenge des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffes (36,25) verhält sich zu dem in der erzeugten Kohlensäure enthaltenen (29,5) wie 100 : 81,4. Diefs ist fast ganz genau dasselbe Verhältnifs, welches sich in den Respirationsversuchen 4, 5 und 6 constant ergiebt und im Mittel 82 beträgt, und welches bei Verbrennung von Fett 72,9 betragen müfste.

Der in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthaltene Kohlenstoff entspricht nicht ganz dem Kohlenstoffgehalt des Fleisches nach Abzug des Harnstoffes; ein geringer Theil wird, wie schon erwähnt, zur Bildung anderer Harnbestandtheile und des Kothes verwendet. Rechnet man aber auch den in diesen enthaltenen Kohlenstoff zu dem in der Kohlensäure dazu, wie es in der Bilanz geschehen ist, so fehlt immer noch eine geringe Menge in der Ausgabe für 24 Stunden, nach dem oben angenommenen Durchschnitte 3,8 Grm., was dem Kohlenstoffe von 30 Grammen Fleisch entspricht. Es läfst sich nun nicht genau entscheiden, wie weit diese 3,8 Grm. Kohlenstoff als Versuchsfehler anzunehmen oder wie weit sie als Verbindungen im Körper zurückgeblieben sind. Die Kohlensäurebestimmung bei den Respirationsversuchen ist so scharf, dafs es uns nicht wahrscheinlich ist, dafs die ganze Kohlenstoffdifferenz der Bilanz Versuchsfehler sein sollte. Wir sind eher geneigt, an eine geringe Fettbildung aus Fleisch zu glauben, und diese Kohlenstoffmenge würde nahezu 5 Grammen Fett im Tage entsprechen. Wir

neigen uns zu dieser Annahme aus dem Grunde hin, weil aus der Tabelle ersichtlich ist, wie die Kohlensäureausscheidung vom 23. Februar bis 4. März eine zwar sehr geringe, aber stetige Abnahme zeigt, und weil zugleich damit auch der aus der Luft aufgenommene Sauerstoff sich ähnlich vermindert. Dafs aus Fleisch Fett entstehen kann, beweist nicht nur die Bildung von Leichenwachs (Adipocire) unter gewissen Umständen; auch die früheren Untersuchungen von uns geben Anhaltspunkte hierfür. Bei Fütterung grofser Fleischmengen erschien sämmtlicher Stickstoff desselben im Harn und Koth, während vom Kohlenstoffe beträchtliche Mengen in Respiration und Perspiration nicht zum Vorschein kamen, mithin im Körper zurückblieben. Wenn man sich von der Fleischsubstanz allen Stickstoff als Harnstoff abgetrennt denkt, so bleibt eine Gruppe von Elementen zurück, welche der Zusammensetzung der Fette schon sehr nahe steht.

Diese Gruppe enthält in 100 Theilen :

71,3 Kohlenstoff,
8,02 Wasserstoff,
20,68 Sauerstoff,

während 100 Theile Fett als

79,0 Kohlenstoff,
11,0 Wasserstoff,
10,0 Sauerstoff

angenommen werden können.

Denkt man sich in der vom Fleische stammenden Gruppe etwa $4^1/_2$ pC. Kohlenstoff mit dem darin enthaltenen Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt und ausgeschieden, so bleibt ein Körper von der Zusammensetzung unserer Fette zurück.

Die Uebereinstimmung in der Bilanz zwischen Einnahme und Ausgabe eines so grofsen Thieres, während es sich in einem gleichen Zustande erhält, ist für uns auch einer von

den Beweisen dafür, dafs der atmosphärische Stickstoff am Stoffwechsel keinen Antheil nimmt, und dafs sich aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung und des Körpers kein freies Stickstoffgas entwickelt, denn sonst wäre diese Uebereinstimmung unmöglich.

Es könnten auch die aus der Bilanz für 1500 Grm. Fleisch sich berechnende Sauerstoffmenge und die durch die Versuche erhaltene Sauerstoffmenge nicht in dem Grade mit einander stimmen, wenn es Umstände gäbe, unter denen der Körper merkliche Mengen Stickstoff aus der Luft aufnähme oder an sie verlöre, weil bei der zweiten Bestimmung das ganze Körpergewicht vor und nach dem Versuche in die Rechnung eingeführt ist.

Für dieses Hin- und Herspazieren des Stickstoffes in der Luft bietet die Chemie kein Analogon, mit Ausnahme der Schönbein'schen Entdeckung der Bildung von Ammoniaknitrit, die aber unter den Umständen, unter denen ein Organismus lebt, in 24 Stunden nie einen quantitativ bestimmbaren Betrag erreichen könnte. Bischoff und Voit haben schon früher am Hunde, W. Henneberg beim Wiederkäuer, J. Lehmann beim Schweine, Ranke jun. am Menschen und Voit erst wieder in neuester Zeit am Hunde und namentlich an der Taube bis zur Evidenz nachgewiesen, dafs aller in der Nahrung enthaltene Stickstoff — *nicht mehr und nicht weniger* — in Harn und Koth entleert wird; wir, und schon früher Regnault und Reiset, haben nachgewiesen, dafs in der Respirations- und Perspirationsluft keine merklichen Mengen Ammoniak zu entdecken sind, — und doch giebt es noch immer Leute, welche sich der gefälligen Täuschung hingeben, dafs ihr Stickstoffdeficit von einer gasförmigen Ausscheidung dieses Elementes aus dem Eiweifse und seinen Abkömmlingen herrühren könnte, einer Ausscheidung, die noch kein Mensch gesehen hat. Sie klammern

sich mit einer Zähigkeit, die einer besser begründeten Sache würdig wäre, an die Spuren von Stickstoff, die Regnault und Reiset bei ihren Versuchen bald gefunden, bald vermifst haben, und versäumen dabei die wirklichen Quellen ihres Stickstoffdeficits aufzusuchen und zu entdecken. Die Versuche mit dem Regnault'schen Apparate sind uns in dieser Frage nicht im Mindesten beweisend; denn sie sind nicht durch Controlversuche bestätiget. Wir sind überzeugt, dafs, wenn man in den Regnault'schen Apparat statt eines Thieres eine brennende Kerze bringt und den Versuch 24 Stunden lang im Gange läfst, man eben so wie bei den Thieren bald eine geringe Vermehrung, bald eine Verminderung des Stickstoffes in der kleinen eingeschlossenen Atmosphäre in Folge von Diffusion und anderen Ursachen finden wird. Wir haben uns hierüber schon früher geäufsert. Eben so wenig können wir Jenen beistimmen, die wohl zugeben, dafs im Zustande der Ruhe kein Stickstoffdeficit vorhanden sei, aber ein solches für den Zustand der Bewegung behaupten. Diese Herren bedenken nicht, dafs es im lebenden Körper keinen Zustand der Ruhe im physiologischen Sinne giebt, denn das wäre der Tod. Soll die unaufhörliche Arbeit der Brustmuskeln bei der Respiration, des Herzmuskels bei der Blutbewegung, des Darmes bei der Verdauung eine andere Wirkung haben, als wenn man die Muskeln des Armes oder des Fufses bewegt?

Doch wollen wir hoffen, dafs auch diese Zeit nicht mehr ferne ist, wo man das Stickstoffdeficit auch bei der Bewegung ins Reich der Fabel verweist, nachdem jene Zeit bereits gekommen ist, wo das Deficit in der Ruhe nicht mehr so allgemein behauptet wird.

Wir werden übrigens im Verlaufe fernerer Untersuchungen auf diese controverse Frage eine entscheidende experimentelle Antwort zu geben im Stande sein.

Unser nächster Bericht wird die tägliche Ernährung mit 1500 Grm. Fleisch und steigenden Mengen Fett von 30 bis 150 Grm.) während 19 Tagen umfassen. Hierauf werden wir die Resultate mit wieder 1500, dann 1000 und zuletzt während längerer Zeit mit 500 Grm. Fleisch folgen lassen. Diese beiden Reihen von Versuchen werden wesentlich ein Bild von Ansatz und Abgabe von Fett im Körper des Thieres liefern.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte;

von *A. Matthiessen* und *G. C. Foster* *).

Unsere neueren Untersuchungen lassen uns zu unserer früheren Mittheilung **) noch Folgendes hinzufügen.

Die Analyse von fünf weiteren Proben Narcotin hat die Richtigkeit der Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ bestätigt, welche wir in unserer vorhergehenden Mittheilung angenommen hatten. Die Mittelresultate aller unserer Analysen (zehn Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen und vier Stickstoff-Bestimmungen) ergeben nun folgende, der nach der Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ sich berechnenden verglichene Zusammensetzung :

	berechnet :		gefunden im Mittel :
C_{22}	264	63,92	63,78
H_{23}	23	5,57	5,76
N	14	3,39	3,32
O_7	112	27,12	27,14
	413	100,00	100,00.

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 501.

**) Ann. Chem. Pharm., Supplementband I, 330.

Wir hatten angegeben, dafs Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure durch siedende concentrirte Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodmethyl zersetzt werden. Wir haben nun auch gefunden, dafs die Chlorwasserstoffsäure auf die genannten Substanzen in ähnlicher Weise einwirkt, indem sie mit jeder derselben Chlormethyl sich entwickeln läfst. Wir schlagen für die bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure entstehende Substanz $\text{Є}_7H_6\text{Θ}_4$ *) die Bezeichnung *Hypogallussäure* vor, um daran zu erinnern, dafs sie Ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Gallussäure $\text{Є}_7H_6\text{Θ}_5$. Wir erhielten dasselbe Product durch länger andauernde Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Hemipinsäure; aber bei kürzer dauernder Einwirkung wurde ein intermediäres Product erhalten, dessen Zusammensetzung nach Einer Analyse der Formel $\text{Є}_8H_8\text{Θ}_4$ zu entsprechen scheint.

	berechnet :		gefunden :
Є_8	96	57,14	56,65
H_8	8	4,76	5,17
Θ_4	64	38,10	—
	168	100,00.	

Diese Substanz ist eine Säure von weit gröfserer Beständigkeit, als die Hypogallussäure; sie krystallisirt in langen dünnen durchsichtigen Prismen, welche wasserfrei, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol und in Aether sind. Bei etwa 200° C. sublimirt diese Säure unverändert, und sie kann bis auf 245° erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich zu färben; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; mit salpetersaurem Silber giebt sie einen weifsen Niederschlag, welcher

* Ann. Chem. Pharm. Supplementband I, 333.

sich beim Kochen langsam schwärzt. Ihre Bildung aus Hemipinsäure läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Hemipinsäure.}}{\Theta_{10}H_{10}\Theta_6} + HCl = \Theta\Theta_2 + \Theta H_3Cl + \Theta_8H_8\Theta_4$$

Diese Substanz hat die Zusammensetzung der Methyl-Hypogallussäure, aber ihre, im Vergleich zu der der Hypogallussäure grofse Beständigkeit macht es unwahrscheinlich, dafs diefs ihre wahre Constitution sei.

Wasserstoff im Entstehungszustand, aus Wasser durch Natriumamalgam oder aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelt, wandelt die Opiansäure zu Meconin um :

$$\underset{\text{Opiansäure}}{\Theta_{10}H_{10}\Theta_5} + H_2 = \underset{\text{Meconin.}}{\Theta_{10}H_{10}\Theta_4} + H_2\Theta$$

Hemipinsäure wird durch Wasserstoff im Entstehungszustand nicht verändert.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Cotarnin bei 140° C. zu Chlormethyl und einer Substanz, die wir als die *Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cotarnaminsäure* bezeichnen und durch die Formel $\Theta_{11}H_{13}N\Theta_4$, HCl ausdrücken, unter der Voraussetzung, dafs sie sich gemäfs der folgenden Gleichung bildet :

$$\underset{\text{Cotarnin.}}{\Theta_{12}H_{13}N\Theta_3} + H_2\Theta + 2\,HCl = \Theta_{11}H_{13}N\Theta_4,\ HCl + \Theta H_3Cl$$

Die von uns vorgeschlagene Formel entspricht nicht vollkommen den Resultaten verschiedener Analysen, welche unter sich übereinstimmen, und wir geben sie nur als eine vorläufige.

	berechnet :		gefunden im Mittel :
Θ_{11}	132	50,87	49,98
H_{14}	14	5,40	5,70
N	14	5,40	5,71
Θ_4	64	24,65	24,61
Cl	35,5	13,68	14,00
	259,5	100,00	100,00.

Dieser Körper krystallisirt in kleinen seideartigen Nadeln von blafsgelber Farbe; er wird theilweise, unter Verlust von Chlorwasserstoffsäure, bei dem Auflösen in reinem Wasser zersetzt, aber er löst sich ohne Veränderung in Wasser, welches eine Spur freier Chlorwasserstoffsäure enthält. Alkalien, oder kohlensaure und schwefelsaure Alkalisalze, fällen aus der wässerigen oder sauren Lösung einen orangefarbenen körnigen Niederschlag (Cotarnaminsäure?), welcher keine Chlorwasserstoffsäure enthält; dieser Niederschlag löst sich in einem Ueberschufs von Alkali zu einer Lösung, welche der Luft ausgesetzt rasch dunkelbraun wird; mit Chlorwasserstoffsäure giebt er wieder die ursprüngliche krystallinische Verbindung; er löst sich etwas in Wasser, welchem er eine helle Orangefarbe mittheilt, die auch noch in sehr verdünnten Lösungen wahrzunehmen ist. Die schwach angesäuerte Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Verbindung ist, wenn rein, blafsgelb, nimmt aber an der Luft eine tiefgrüne Farbe an. Auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zu einer heifsen Lösung erscheint dieselbe im zurückgeworfenen Lichte trübe carmoisinfarben, obgleich sie im durchgelassenen Lichte noch durchsichtig ist. Salpetersaures Silber, in gröfserer Menge zugesetzt als zur Ausfällung des Chlors nöthig ist, wird rasch reducirt. Die Verbindung nimmt, wenn im Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, mit einem schwachen Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure eine schöne carmoisinrothe Farbe an.

Jodwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure zersetzen das Cotarnin bei höherer Temperatur in derselben Weise, wie Chlorwasserstoffsäure. Die dabei entstehenden Producte wurden nicht isolirt, aber in die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cotarnaminsäure umgewandelt.

Wir versuchen schliefslich noch einige Vermuthungen zur Deutung der von uns erhaltenen Resultate. Nur die

wichtigsten Punkte mögen hier in Kürze hervorgehoben werden.

Wir vermuthen, dafs bei der Umwandlung von Opiansäure zu Meconin durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, oder zu Meconin und Hemipinsäure durch die Einwirkung von Kali *), eine $C_{10}H_{12}O_5$ enthaltende Substanz das unmittelbare Product der Reaction sein möge, und dafs dieser Körper — welcher zu Meconin in derselben Beziehung steht, wie Glycol $C_2H_6O_2$ zu Aethylenoxyd C_2H_4O oder wie Mannit $C_6H_{14}O_6$ zu Mannitan $C_6H_{12}O_5$ — Meconin durch nachherige Abgabe der Elemente des Wassers entstehen lassen möge. Unter dieser Voraussetzung werden die zwei fraglichen Reactionen ausgedrückt durch die Gleichungen :

1) $C_{10}H_{10}O_5 + H_2 = C_{10}H_{12}O_5$
Opiansäure — Hypothetisches Meconinhydrat

2) $2\,C_{10}H_{10}O_5 + H_2O = C_{10}H_{12}O_5 + C_{10}H_{10}O_6$.
Opiansäure — Hypothetisches Meconinhydrat — Hemipinsäure.

So aufgefafst, erscheinen beide Umwandlungen ganz analog den bekannten Umwandlungen von Bittermandelöl und manchen anderen Substanzen, z. B.

1) $C_7H_6O + H_2 = C_7H_8O$ (Friedel)
Bittermandelöl — Benzylalkohol;

2) $2\,C_7H_6O + H_2O = C_7H_8O + C_7H_6O_2$ (Cannizzaro)
Bittermandelöl — Benzylalkohol — Benzoësäure,

und sie lassen sich als eine Stütze für Berthelot's Ansicht abgebend betrachten, welcher die Vermuthung ausgesprochen

---

*) Ann. Ch. Pharm., Supplementbd. I, 332.

hat, dafs die Opiansäure richtiger als ein Aldehyd wie als eine wahre Säure zu betrachten sei.

Was die Constitution der Hemipinsäure betrifft, so vermuthen wir, dafs sie ein zweifach-methylirtes Derivat einer zweibasischen aber vieratomigen Säure $G_8H_6\Theta_6$ (die der Weinsäure $G_4H_6\Theta_6$ analog wäre) sei, in welchem die zwei Atome Methyl an die Stelle der zwei Wasserstoffatome getreten sind, die, obwohl aufserhalb des Radicals stehend, doch unfähig sind durch Metalle ersetzt zu werden; die Hemipinsäure wäre hiernach der Aethylmilchsäure von Wurtz vergleichbar, welche Butlerow früher unter der Bezeichnung Valerolactinsäure beschrieb.

Es läfst sich noch eine Analogie hervorheben zwischen den von der Aepfelsäure sich ableitenden Derivaten und den aus Cotarnin erhaltenen Substanzen. Diese Analogie ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung :

$G_{11}H_{12}\Theta_5$ Cotarninsäure	$G_4H_6\Theta_5$ Aepfelsäure
$G_{11}H_{13}N\Theta_4$ Cotarnaminsäure ?	$G_4H_7N\Theta_4$ Asparaginsäure
$G_{11}H_{13}N\Theta_4 . HCl$ Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Cotarnaminsäure	$G_4H_7N\Theta_4 . HCl$ Chlorwasserstoffsäure-Verbindung der Asparaginsäure
$G_{11}H_{10}(GH_3)N\Theta_3$ Cotarnin, oder Methyl-Cotarnimid	$G_4H_4(G_6H_5)N\Theta_3$ Malanil, oder Phenyl-Malimid.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Vorläufige Mittheilung über Lycin, ein neues Alkaloïd in Lycium barbarum L. (gemeiner Teufelszwirn);

von Dr. phil. *Aug. Husemann* und Dr. med. *Wilh. Marmé*, pract. Arzt.

Der Umstand, dafs fast jedes Genus der Familie der Solaneen ein eigenthümliches Alkaloïd aufzuweisen hat, veranlafste uns, das so allgemein in Gärten zu Lauben und Zäunen verwandte und bereits vielfach verwilderte Lycium barbarum einer Untersuchung in dieser Richtung zu unterwerfen. Besonders hervorstechende physiologische Wirkungen waren bislang weder von dieser, noch von der anderen Species der Gattung Lycium bekannt und ihre arzneiliche Verwendung war eine beschränkte. Früchte und Blätter des dem L. barbarum sehr nahe stehenden L. chinense Mill. hat man bei verschiedenen Krankheiten zu Tisanen in Gebrauch gezogen; die Blätter von L. umbrosum werden in Columbien gegen Rothlauf angewandt; von den jungen Trieben des L. europaeum ist es bekannt, dafs sie auf Stuhl- und Harnentleerungen einwirken und die Blätter von L. afrum werden hier und da gegen Gesichtsrose und Flechten benutzt. Die jungen Blätter und Triebe der zuletzt genannten Species geniefst man in Spanien sogar als Salat und in Chili ifst man die Beeren von L. humile.

Wir haben Blätter und Stengel des L. barbarum getrennt untersucht. Natürlich begannen wir damit, die bekannten zur Darstellung flüchtiger und nicht flüchtiger Pflanzenbasen dienenden Methoden der Reihe nach in Anwendung zu bringen, aber alle unsere Bemühungen blieben resultatlos, bis wir als letzten Versuch das von Sonnenschein (Ann.

Chem. Pharm. CIV, 45) für forensische Zwecke zur Abscheidung giftiger Alkaloïde aus menschlichen Organen empfohlene und auf der Anwendung des phosphormolybdänsauren Natrons beruhende Verfahren in Gebrauch zogen. Es gelang uns auf diesem Wege, sowohl aus den Blättern wie aus den Stengeln eine feste, stickstoffhaltige, mit allen wesentlichen Eigenschaften der Alkaloïde begabte Pflanzenbase zu isoliren, welche wir *Lycin* nennen wollen. Sie unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten festen Pflanzenalkaloïden dadurch, dafs sie nicht wie diese in Wasser unlöslich oder doch schwerlöslich, sondern von so auffallender Leichtlöslichkeit ist, dafs sie im trockenen Zustande an die Luft gebracht darin binnen wenigen Minuten zerfliefst. Daraus erklärt es sich, warum die bisherigen Darstellungsmethoden hier erfolglos bleiben mufsten.

Den gröfsten Theil unseres Materials gewannen wir aus den Blättern. Die Stengel geben wegen des starken Holzkerns eine weit geringere Ausbeute, wenn auch der Bast relativ reich an Lycin ist. Die durch wiederholtes Auskochen der zerkleinerten Blätter resp. Stengel erhaltenen, ziemlich dunkel gefärbten wässerigen Auszüge wurden mit Bleiessig ausgefällt. Darauf trennten wir den sehr copiösen citrongelben Niederschlag durch Decantiren und dampften die nun wasserhelle Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mittelst Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit und mit Soda wieder neutralisirt war, auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Nun wurde sehr stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit phosphormolybdänsaurem Natron ausgefällt. Da von letzterem sehr bedeutende Quantitäten erforderlich waren, so bereiteten wir dasselbe nicht nach der Vorschrift von Sonnenschein, sondern wir lösten einfach 30 Aeq. Molybdänsäure in der erforderlichen Menge Natronlauge und fügten dann die wässerige Lösung von 1 Aeq.

phosphorsaurem Natron hinzu. Der hellgelbe flockige Niederschlag setzt sich gut ab und kann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden.

Der hohe Preis der Molybdänsäure veranlafste uns, an ihrer Stelle das fünfmal billigere und jetzt allgemein im Handel befindliche wolframsaure Natron in Gebrauch zu ziehen, und in der That erreicht man mit Hülfe einer Lösung von 30 Aeq. wolframsauren Natrons und 1 Aeq. phosphorsauren Natrons den Zweck eben so gut. Jedoch ist zu beachten, dafs die Fällung des phosphorwolframsauren Lycins nur unter Concurrenz einer grofsen Menge freier Schwefelsäure eine vollständige ist. Da aufserdem dieser Niederschlag sich schwieriger auswaschen läfst, wie das phosphormolybdänsaure Lycin, auch das Preisverhältnifs der beiden Handelsartikel, wenn man die Aequivalentgewichte berücksichtigt, sich nur wie 1 : 2 stellt, so dürfte bei Anwendung unseres Verfahrens die Molybdänsäure ihren Platz neben dem wolframsauren Natron behaupten, bis, was freilich zu erwarten, der Preis des letzteren in Folge erhöhter Nachfrage noch erheblich herunter gegangen ist.

Den mittelst des einen oder anderen Fällungsmittels erhaltenen Niederschlag versetzten wir im noch feuchten Zustande mit kohlensaurem Baryt, trockneten die breiförmige Mischung unter fortwährendem Umrühren im Wasserbade ein und erschöpften sie darauf mit siedendem Weingeist. Die weingeistigen Auszüge hinterliefsen nach dem Verdunsten einen etwas gefärbten, unkrystallisirbaren, syrupartigen Rückstand, dessen Lösung in verdünnter Salzsäure nach dem Filtriren (wodurch ein noch anhängender harziger Stoff zum Theil entfernt wird) und Eindampfen die schönsten Krystalle lieferte. Diese bilden, nachdem sie durch Pressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem

Weingeist gereinigt sind, blendend weifse, bis 1/2 Zoll lange rhombische Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, auch von gewöhnlichem Weingeist gut gelöst, von absolutem Alkohol aber nur wenig und von Aether beinahe gar nicht aufgenommen werden. Aus wässeriger Lösung schiefsen sie in farrenkrautartig verzweigten Krystallaggregaten an. Sie reagiren und schmecken stark sauer und stellen das salzsaure Salz unserer Base dar.

Wird dieses salzsaure Lycin mit breiförmigem kohlensaurem Baryt gemischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, so zieht jetzt kochender Weingeist die freie Base in vollkommen reinem Zustande aus, und diese bleibt nach dem Verdunsten des Weingeistes als weifse, strahlig krystallinische, scharf und nicht bitter schmeckende, an der Luft sogleich zerfliefsende, in Alkohol gut, in Aether fast unlösliche Masse zurück, die beim Erhitzen im Glasröhrchen unter Zersetzung schmilzt und in höherer Temperatur vollständig zerstört wird.

Aufser dem salzsauren Salz haben wir die schön krystallisirenden Doppelsalze desselben mit Platinchlorid und Goldchlorid dargestellt, sowie die ebenfalls krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen, ja zum Theil zerfliefslichen Salze der Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Auch mit Pikrinsäure und Ferrocyankalium erhielten wir krystallisirende Verbindungen.

An der genaueren analytischen Untersuchung des Lycins und seiner Salze wurden wir leider durch äufsere Umstände gehindert und können sie voraussichtlich erst nach Verlauf mehrerer Monate wieder aufnehmen. Wir glaubten defshalb das hier Mitgetheilte nicht länger zurückhalten zu sollen, um so weniger, als wir der Ansicht sind, dafs die von uns zur Darstellung dieser Pflanzenbase in Anwendung gebrachte

Methode noch zur Auffindung anderer wegen ihrer Leichtlöslichkeit bis jetzt übersehenen Alkaloïde führen wird.

Göttingen im September 1863, Laboratorium von Prof. C. Boedeker.

Ueber die Porosität des Platins bei erhöhter Temperatur;

nach *H. Sainte-Claire Deville* und *Troost.*

In einem Aufsatz über die Messung hoher Temperaturen *) theilen Deville und Troost als Beweis dafür, dafs Platin seiner Porosität halber sich nicht zu Gefäfsen an Luftpyrometern eignet, folgende Versuche mit.

Eine gezogene, ohne Löthung hergestellte, keine Fehlstelle zeigende Platinröhre **) wird in eine Röhre aus glasirtem Porcellan, in der Richtung der Axe der letzteren, mittelst zweier Korkstopfen eingesetzt, welche den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren dicht verschliefsen. Der Raum zwischen den beiden Röhren wird mit Porcellanstücken angefüllt; durch ihn leitet man, mittelst zweier durch die Korkstopfen gehender Glasröhren, einen Strom von trockenem reinem Wasserstoffgas, während durch die Platinröhre ein Strom von trockener atmosphärischer Luft geleitet wird. Die Porcellanröhre geht durch einen Ofen hindurch, in welchem sie stark erhitzt werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die atmosphärische Luft durch das Platin-

*) Compt. rend. LVI, 977.

**) Die Versuche wurden zuerst angestellt mit Platinröhren von etwa 1 Millimeter Wanddicke; das Metall, aus welchem sie angefertigt waren, war nach dem alten Verfahren aus Platinschwamm durch Schweifsen desselben dargestellt. Aber ganz gleiche Resultate wurden dann auch erhalten mit Röhren von etwa 2 Millimeter Wanddicke, die aus geschmolzenem Platin gefertigt waren.

rohr, dessen Wandungen sie von dem Wasserstoffgas trennen, unverändert hindurch. Aber bei dem Erhitzen wird das der Platinröhre entströmende Gas immer sauerstoffärmer und reicher an Wasserdampf; bei einer auf etwa 1100° geschätzten Temperatur besteht das aus der Platinröhre ausströmende Gas nur aus Stickgas und Wasserdampf, und bei noch höherer Temperatur ist ihm eine erhebliche Menge Wasserstoffgas beigemischt. Wenn die Temperatur dann wieder sinkt, zeigen sich dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

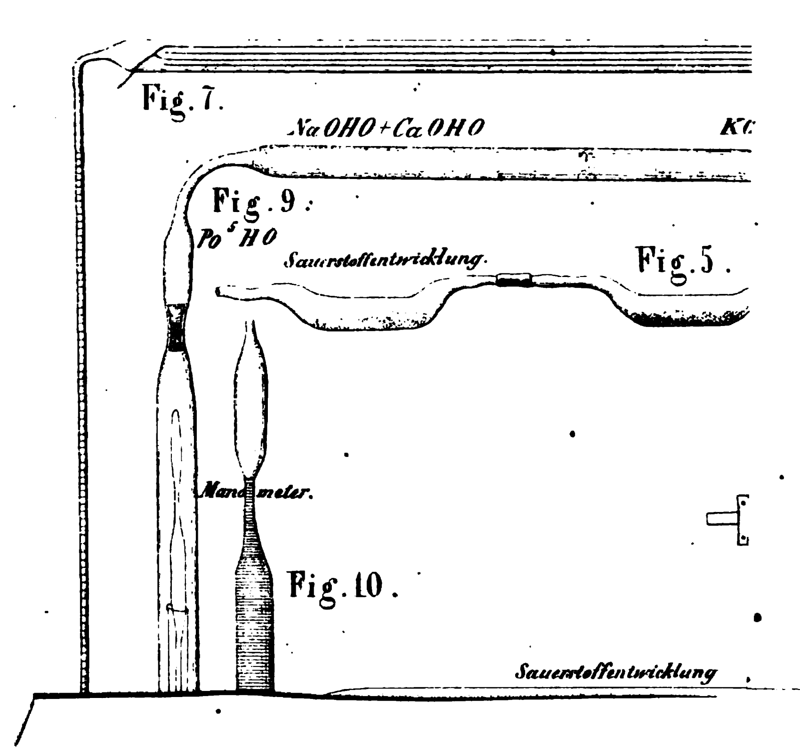
Dafs bei erhöhter Temperatur Wasserstoffgas durch das Platin in das Innere der Platinröhre dringt, wurde auch durch den Nachweis bestätigt, dafs in dem ringförmigen, mit Wasserstoffgas gefüllten Zwischenraume zwischen den beiden Röhren ein verdünnter Raum entsteht, wenn er abgeschlossen wird während atmosphärische Luft die Platinröhre durchströmt. Aber es liefs sich nicht nachweisen, dafs dem Wasserstoffgas in dem Zwischenraum sich ein anderes Gas beimische; während der ganzen Dauer eines solchen Versuchs wurde das aus diesem Zwischenraum austretende Gas durch Kupferoxyd ohne Rückstand zu Wasser umgewandelt.

Läfst man Kohlenoxydgas, an der Stelle des Wasserstoffgases, in den Zwischenraum treten, während atmosphärische Luft durch die Platinröhre geleitet wird, so findet auch bei erhöhter Temperatur kein merklicher Durchgang des Kohlenoxyds durch das Platin statt.

Leitet man aber Wasserstoffgas durch den Zwischenraum und trockene reine Kohlensäure durch die Röhre, so dringt in der Hitze Wasserstoff durch das Platin, und das der Platinröhre entströmende Gas enthält neben Kohlensäure Wasserstoff und bei sehr starkem Erhitzen auch Kohlenoxyd.

Ausgegeben am 10. December 1863.

Druck von W. Keller in Giefsen.


Fig. 7.
Na OHO + Ca OHO
Fig. 9.
Po⁵ HO
Sauerstoffentwicklung.
Fig. 5.
Manometer.
Fig. 10.
Sauerstoffentwicklung

...ockene reine Kohlensäure durch die Röhre, so dring...
...Hitze Wasserstoff durch das Platin, und das der Platin-
...re entströmende Gas enthält neben Kohlensäure Wasserstoff
...d bei sehr starkem Erhitzen auch Kohlenoxyd.

Ausgegeben am 10. December 1863.

Druck von W. Keller in Gießen.



